



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ «Abbès LAGHROUR» KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



Département Sciences de la matière

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Spécialité : Physique

Option: Physique des matériaux

Caractérisation avec rayonnement X des revêtements durs de Cr-N sur des substrats en acier

Réalisé par :

-BOUAZIZ Warda

- SEBA Souhayla

Dirigé par : Dr. AISSANI Linda

Membres de jury :

Pr. BOUZID Nouraddin

Mr. LAKMINE Farid

Présenté le



REMERCIEMENTS

*Tout d'abord je dois remercier Allah qui m'a donné la santé,
le courage et la volonté durant la réalisation de ce modeste travail.*

Puis ;

Je voudrais remercier Dr. AISSANI Linda d'avoir accepté de diriger ce travail et qui, avec beaucoup de disponibilité, a suivi ce travail.

*Je remercie aussi les membres du jury: Pr. BOUZID Nouraddin
et*

Mr. LAKMINE Farid pour leurs aides et leurs conseils judicieux,

Je remercie tout particulièrement ma famille qui m'a toujours soutenu dans mes choix, et qui été présente chaque fois que cela a été nécessaire.

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail à:

*Ma chère mère, pour son grand amour,
ses encouragements, et bien sur pour
m'avoir permis de réaliser mes études
dans les meilleures conditions ;*

*Mon cher père qui m'a tout donné
sans réserve ;*

*Mes chers frères et toute ma famille
sans exception ;*

Sans oublier les enseignants

*Et mes collègues qui m'ont
partagé les années d'études
dans l'institut de (SM)
que je souhaite bon courage .*

SEBA Souhila



DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail à:

*Ma chère mère, pour son grand amour,
ses encouragements*

*Mon cher père qui m'a tout donné
sans réserve ;*

*Mes chers frères et ma chère sœur,
Toute ma famille sans exception ;
Sans oublier les enseignants*

*Et mes collègues qui m'ont
partagé les années d'études
dans l'institut de (SM)
que je souhaite bon courage.*

BOUAZIZ Warda



Sommaire

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux	III
Liste d'abréviations.....	IV
Introduction générale	01

CHAPITRE-I: Etudes bibliographiques

I. Introduction.....	03
II. Rayonnement.....	03
II.1.Type de rayonnement.....	03
II.1.1. Rayonnements non ionisants.....	03
II.1.2. Rayonnement ionisant.....	03
II.1.3. Rayonnements corpusculaires.....	04
II.1.4. Rayonnement électromagnétique.....	04
II.2. Interaction de rayonnement X avec la matière.....	05
II.3. Rayonnement X.....	06
II.3.1. Interaction de rayonnement X avec la matière	06
II.3.1.a. Absorption des rayons X.....	06
II.3.1.b. Diffusion des rayons X.....	07
II.3.2. Production des rayons X	07
II.3.3. Diffraction des rayons X par un cristal.....	08
III. Les couches minces.....	09
III.1. Les Types de couches minces	10
III.1.1. Monocouche.....	10
III.1.2. Multicouches.....	10
III.1.3. Multiphases.....	11

SOMMAIRE

III.2. Application des couches minces.....	11
III.3. Techniques d'élaborations des couches minces.....	12
III.3.1. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)	13
III.3.2. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	14
III.3.2.a. Évaporation sous vide.....	14
III.3.2.b. Pulvérisation.....	15
VI. Les Nitrures de Chrome.....	19
VI.1. Le Chrome	20
VI.2. Les nitrures de chrome.....	21
VI.3. Conclusion	22
CHAPITRE-II : Matériaux et techniques expérimentales	
I. Introduction.....	25
II. Procèdes d'élaboration des couches minces.....	25
III. Nettoyage des substrats.....	26
III.1. Nettoyage mécanique.....	26
III.2. Nettoyage chimique.....	26
III.3. Nettoyage ionique.....	26
III.4. Cibles de pulvérisation.....	27
VI. Techniques de la caractérisation structurale.....	27
VI.1. Diffraction des rayons X.....	27
VI.2. Microanalyse X.....	28
VI.3. Spectrométrie de photoélectrons (XPS).....	29
VI.4. La morphologie.....	30
VI.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	31
IV.5. Caractérisations mécaniques.....	32
IV.5.1. Nano indentation.....	32

SOMMAIRE

VI.5.2.contraintes résiduelles.....	34
V.6. Conclusion	36
CHAPITRE-III : Formation des nitrures de chrome	
I.Introduction.....	37
II. Caractérisations structurales.....	37
II.1.Composition chimique	37
II.2.Analyse par XPS.....	39
II.3.Morphologie.....	42
III. Caractérisations mécaniques.....	43
III.1. Contraintes résiduelles.....	43
III.2. Dureté et module d'Young.....	44
VI. Conclusion.....	45
Les références.....	47

Liste des figures

CHAPITRE I : Etudes bibliographiques

Figure I.1	Les différents types des rayonnements	04
Figure I.2	Rayonnement réémis – échantillon mince	05
Figure I.3	Le spectre électromagnétique	06
Figure I.4	Série K et L dans un atome de cuivre	07
Figure I.5	Schéma de principe d'un tube de à rayon X à fenêtre latérale	08
Figure I.6	Mécanisme de la diffraction des Rayons X	09
Figure I.7	Différents type de couches minces : a) monocouche, b) multicouches, c) multi-phases	11
Figure I.8	Principe de pulvérisation cathodique	15
Figure I.9	Schéma d'un dispositif magnétron	16
Figure I.10	Configuration d'une cathode magnétron : a) système DC, b) système RF	17
Figure I.11	Présentation de la pulvérisation réactive	18
Figure I.12	Structure de CrN/Cr ₂ N	19
Figure I.13	Diagramme d'équilibre thermodynamique Cr-N	21
Figure I.14	Diagramme d'équilibre thermodynamique Cr-N	22

CHAPITRE II: Matériaux et techniques expérimentales

Figure II.1	(a) Système de pulvérisation dual magnétron RF au sein du LaBoMaP : (1) enceinte de dépôt, (2) système de pompage, (3) débitmètres massiques, (4) armoire de contrôle, (5) générateurs RF 13.56 MHz, (6) automate, (7)générateur DC, (8) bouteilles de gaz, (9) adaptateurs d'impédance, (b) enceinte de dépôt, (c) Le port substrat, (d) plasma.	25
Figure II.2	a) Schéma représentatif d'un diffractomètre classique, b) schéma de diffraction de Bragg	28
Figure II.3	a) Bâti de microanalyse X. b) Principe de la microanalyse X, c) Principe de l'émission d'un photon X, d) Spectre de microanalyse X de cuivre	29
Figure II.4	a) Bâti de XPS, b) Principe de l'XPS, c) Principe de l'émission d'un photoélectron X, d) Spectre de XPS de film de TiN	30
Figure II.5	a) Schéma des composants d'un MEB, b) MEB (Cluny).	32

LISTE DES FIGURES

Figure II.6	a) schéma du système de nano indentation, b) empreinte d'indenteur Berkovich	33
Figure II.7	a) Section d'une indentation, b) Courbe charge/décharge après la nano indentation	34
Figure II.8	a) Dispositif des anneaux de Newton, b) Déformation de l'ensemble film/substrat en fonction du type de contrainte	35
CHAPITRE III: Formation des nitrures de chrome		
Figure III.1	Spectre EDS des couches de : a) Cr ₂ N (15 % N ₂), b) CrN (25 % N ₂).	38
Figure III.2	Spectre général de surface des couches déposées à différents pourcentages d'azote dans le plasma : A) 15 % N ₂ et B) 25 % N ₂ .	40
Figure III.3	Énergie de liaison par XPS de N 1s des couches déposées à différents pourcentages d'azote dans le plasma.	40
Figure III.4	Spectre DRX des films de Cr _x N _y déposés avec différents pourcentages d'azote dans le plasma.	41
Figure III.5	Images de M.E.B de la surface et de la coupe transversale des couches : a) 15 % N ₂ et b) 25 % N ₂ dans le plasma	42
Figure III.6	Contraintes résiduelles compressive de couches minces de Cr _x N _y en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.	43
Figure III.7	Dureté et module de Young des couches minces de Cr _x N _y en fonction du pourcentage d'Azote dans le plasma.	44

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

CHAPITRE I : Etudes bibliographiques

Tableau I.1	Propriétés du matériau chrome.	20
Tableau I.2	Propriétés physiques et mécaniques des nitrures de chrome Propriétés.	23

CHAPITRE II : Matériaux et techniques expérimentales

Tableau II. 1	Conditions expérimentales de nettoyage des substrats et des cibles.	27
Tableau II.2	Récapitulatif des techniques d'élaboration et de caractérisation étudiée.	36

CHAPITRE III : Formation des nitrures de chrome

Tableau III. 1	Conditions opératoires des dépôts de Cr_xN_y obtenus par pulvérisation magnétron R.F.	37
Tableau III.2	Compositions et épaisseurs des revêtements des dépôts de Cr_yN_x en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.	39

Liste des abréviations

CVD : Chemical Vapor Deposition

PVD : Physical Vapor Deposition

RF : Radio Fréquence

DRX : Diffraction des Rayons X

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

d_{hkl} (nm) : Distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h, k, l consécutifs

θ (°): Angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire

n : Nombre entier appelé ordre de réflexion

λ (nm) : Longueur d'onde du faisceau incident de rayons X en DRX

EDS: Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy

XPS : Spectroscopie des photoelectrons X

CrN : nitrure de Chrome (chromium nitride)

DC : courant continu (direct current)

WDS : spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectroscopy)

Cr₂N : Nitrure de chrome, phase hexagonale

AFM : Microscope à Force Atomique

Cr : Chrome

ESCA : Spectroscopie pour l'analyse chimique des éléments

LISTE DES ABREVIATIONS

MOCVD : Dépôt chimique organométallique en phase vapeur

TiN : Nitrure de titane

σ (GPa): Contrainte résiduelle mesurée

σ_m (GPa): Contrainte résiduelle mesurée

σ_{int} (GPa): Contrainte résiduelle intrinsèque

σ_{th} (GPa): Contrainte résiduelle thermique

Al₂O₃ : alumine

E_i (GPa) : module d'Young de l'indenteur (indentation)

ν_i : coefficient de Poisson de l'échantillon

H (GPa) : dureté du matériau (indentation)

MET : microscopie électronique à transmission

ALD : Atomic layer deposition (Dépôt CVD par Couches Atomic Layer successives)

IBAD : Ion Beam Assisted Deposition (Dépôt Assisté par faisceau d'Ions)

Sccm : Centimètre cube par minute dans les conditions standards de température et de Pression

Gpa : giga pascal (unité d'une contrainte)

Kev : kilo électron volt (unité de l'énergie)

μm : micro mètre (unité de longueur)

μN : micro Newton (unité de la force)

N₂ : azote

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

Les technologies modernes de l'industrie ont attribué aux métaux sous forme de couches minces à cause de propriétés exceptionnelles. Les couches minces sont appliquées dans différents domaines tel que : la microélectronique, les outils de coupes, l'isolation thermique, la décoration, les cellules solaires...

Différentes méthodes de production des couches minces découlent des nanotechnologies. On cite essentiellement les techniques PVD, dépôts physiques en phase vapeur, qui se basent sur la pulvérisation cathodique ou l'évaporation et les techniques CVD, dépôts chimiques en phase vapeur, qui se basent sur des réactions chimiques à moyenne ou haute température. Ces techniques permettent de déposer une couche superficielle qui apporte des améliorations remarquables dans la tenue en service des pièces mécaniques,

Les carbures des métaux de transition sont largement utilisés comme revêtements des aciers ceci est dû exclusivement à la particularité de leurs propriétés physico-chimiques à sa stabilité thermique, bonne résistance à la corrosion. Les différentes études réalisées montrent que les films des nitrures améliorent considérablement les caractéristiques superficielles des aciers avec l'amélioration des propriétés mécaniques (la dureté) et tribologiques. Les nitrures de chrome font partie des matériaux utilisés principalement dans l'industrie de hautes technologies. En cet effet, ces nitrures présentent des propriétés physiques et mécaniques remarquables. À cause de leur bonne résistance à l'abrasion et à la corrosion il est largement utilisé pour les pièces mécaniques soumises à des contraintes extrêmes de fonctionnement. La formation et la croissance des nitrures de chrome est caractérisé par différentes techniques expérimentales ; telles que la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), microanalyse X, la spectroscopie des photons X (XPS) et nano indentation. Dans ce mémoire on s'intéresse à étudier l'interaction entre le rayonnement X et les échantillons afin de déterminer les propriétés physicochimiques des nitrures de chrome.

Le but de notre travail consiste à synthétiser, optimiser et caractériser des couches à base de nitrure de chrome élaboré par la pulvérisation cathodique RF sur des substrats d'acier riche en carbone de type XC100 pour les applications mécaniques

Le choix du système Cr-N se base sur les propriétés intéressantes que représente ce système de revêtement du point de vue mécanique et thermique.

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail est présenté en trois chapitres, en plus d'une introduction générale et d'une conclusion à la fin du mémoire. Le premier chapitre présente des généralités sur les rayonnements X, les techniques d'élaboration des couches minces et généralités sur les nitrures de chrome. Le deuxième chapitre, présente des procédure de déposition des couches minces utilisée dans ce travail la pulvérisation cathodique RF, les étapes de prédation des échantillons et les différentes techniques de caractérisation.

Dans le troisième chapitre, nous avons exposé les différents résultats expérimentaux obtenus et leur discussion.

CHAPITRE I

Etudes

bibliographiques

I. Introduction

D'une manière générale, on peut définir un rayonnement ou radiation comme un mode de propagation de l'énergie dans l'espace, sous forme d'ondes électromagnétiques ou de particules. Les rayonnements ne peuvent être détectés et caractérisés que grâce à leurs interactions avec la matière dans laquelle ils se propagent. Ils peuvent céder au milieu qu'ils traversent, la totalité ou une partie de leur énergie au cours de ces interactions. Un rayonnement est dit ionisant quand il est susceptible d'arracher des électrons à la matière [1].

Les rayons X ont été découverts par *Röntgen* en 1895 et leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par *Von Laue*. Ultérieurement, *Barkla* a montré le caractère transversal de ces ondes établissant ainsi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétique. Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0,1 Å (limite des rayons) à 100 Å (limite de l'ultraviolet lointain); en termes d'énergie ceci correspond à la gamme 0,1 – 100 keV [2].

II. Les rayonnements

II.1. Types de rayonnements

II.1.1. Rayonnements non-ionisants

Les quanta d'énergie sont insuffisants pour ioniser l'atome, ils peuvent cependant le faire passer dans un état d'énergie plus élevé: atome excité. Le principal effet des rayonnements non-ionisants est un chauffage du corps [3].

II.1.2. Rayonnement ionisants

Un rayonnement ionisant est un rayonnement dont l'énergie est suffisante pour ioniser les atomes ou les molécules qu'il rencontre sur son chemin, c'est-à-dire pour leur arracher un ou plusieurs électrons. Les particules α et β , les rayons γ et X et les neutrons peuvent tous provoquer l'ionisation des atomes. Les rayonnements ionisants sont donc constitués, soit de particules matérielles, soit d'ondes électromagnétiques [3].

II.1.3. Rayonnements corpusculaires

Est un rayonnement d'énergie électromagnétique par l'intermédiaire de particules subatomiques en mouvements rapides. Le rayonnement corpusculaire est une référence à un faisceau de particules se déplaçant toutes dans la même direction, à la manière d'un faisceau de lumière [4]. On distingue les rayonnements corpusculaires en fonction de leur mode de production et par le type de particules émises: électrons, noyaux d'hélium, neutrons, etc.

II.1.4. Rayonnement électromagnétique

Un rayonnement électromagnétique monochromatique est une onde électromagnétique caractérisée par sa fréquence ν (ou par sa longueur d'onde λ), sa vitesse de propagation dans le vide est la vitesse de la lumière c . Les expériences sur l'effet photoélectrique et l'effet Compton montrent qu'un rayonnement électromagnétique se comporte aussi comme un ensemble de particules, les photons, se déplaçant à la vitesse de la lumière. C'est le dualisme onde-corpuscule. L'énergie de chaque photon d'un rayonnement de fréquence ν est donnée par:

$$E = h \nu = hc/\lambda \quad (\text{I.1})$$

Avec h est la constante de *Planck* ($h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ Js) [3].

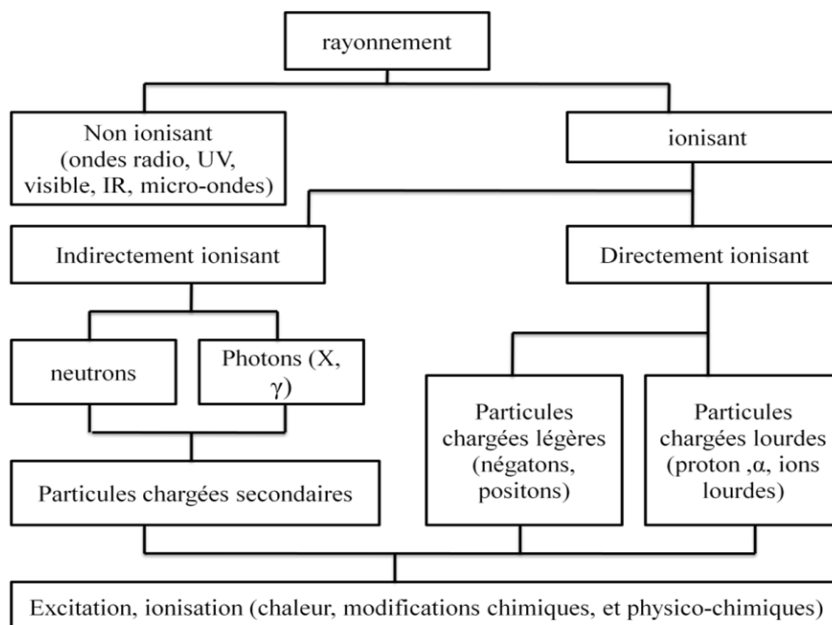


Figure I.1 : Les différents types des rayonnements [1].

II. 2. Interaction de rayonnement avec la matière

L'interaction du rayonnement avec la matière est un échange d'énergie entre les rayonnements (électromagnétiques ou corpusculaires) et les atomes du milieu (Fig. I. 2). Une particule incidente pénétrant dans un écran matériel interagit essentiellement avec les électrons périphériques des atomes, il faudrait donc que cette particule ait une énergie suffisante pour passer au travers du cortège électronique et du champ électrique engendré par le noyau.

Bien que l'énergie transmise à un électron périphérique lors de l'interaction suffise pour placer ce dernier (l'électron) sur un niveau d'énergie supérieur: il y a donc une excitation de l'atome. La particule incidente peut également perdre de l'énergie par émission d'un rayonnement électromagnétique. A chaque interaction, l'énergie de la particule diminue et celle-ci est peu à peu ralentie [3].

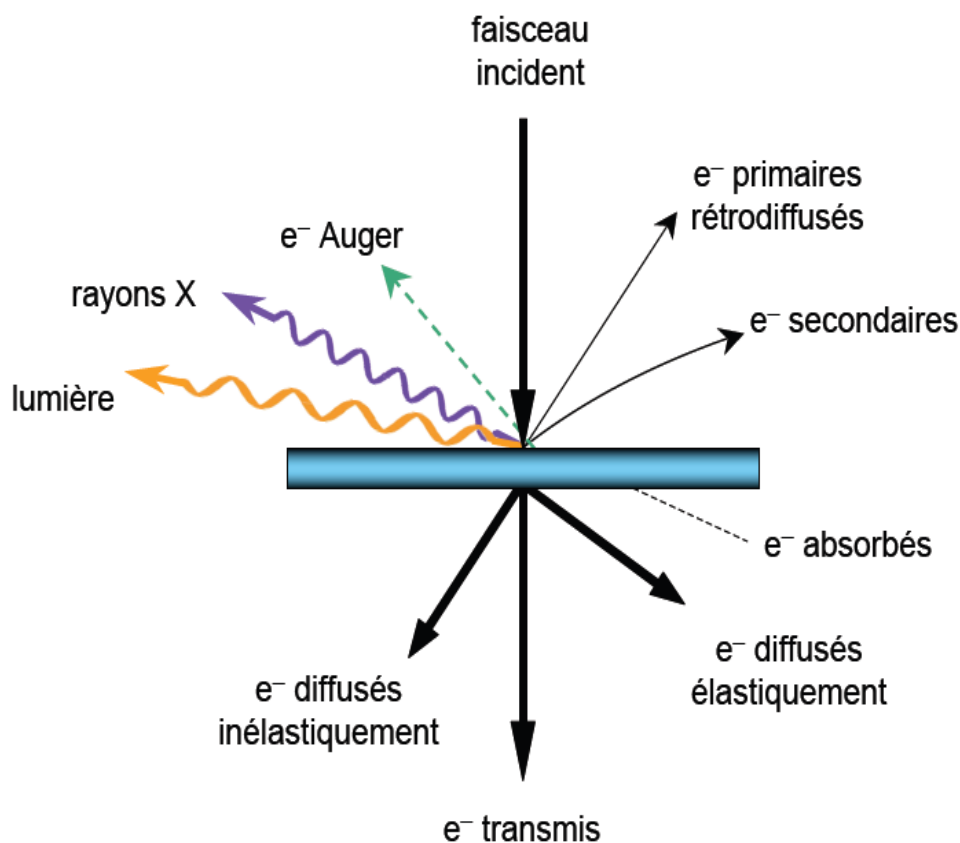


Figure I. 2 : Rayonnement réémis – échantillon mince [5]

II. 3. Rayonnement X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques utilisées dans de nombreuses applications telles que la radiographie conventionnelle. Ils font partie du spectre électromagnétique comme la lumière visible. Les rayons X ont une longueur d'onde très courte se situant entre 0.01nm et 10nm (Fig. I. 3).

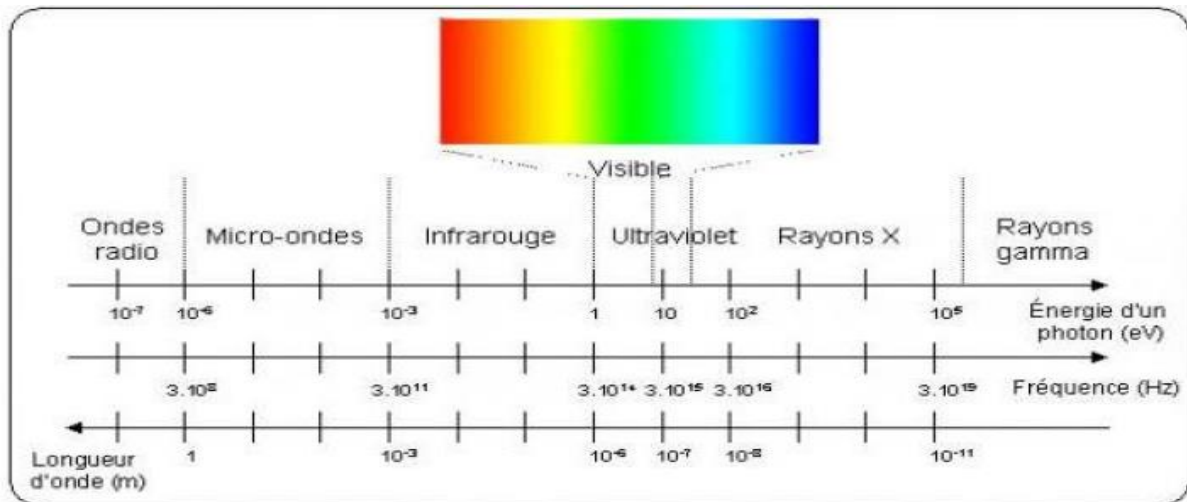


Figure I. 3 : Le spectre électromagnétique [6].

Les rayons X peuvent être obtenus à partir de :

- Transitions électroniques dans les couches internes atomiques (Excitation et désexcitation des couches internes des atomes).
- Dans le spectre du rayonnement électromagnétique émis par accélération ou décélération de particules chargées relativistes [3].

II.3.1. Interaction de rayonnement X avec la matière

Lors de la traversée de la matière les rayons X subissent divers types d'interactions :

II. 3. 1. a. Absorption des rayons X

Quand un faisceau de rayons x traverse un matériau, il en ressort atténué .On dit qu'une certaine fraction du faisceau est absorbée par le matériau. L'absorption d'un photon incident, au cours de la traversée d'un matériau, n'a pas un caractère inéluctable. S'il a des chances de subir tel ou tel processus d'absorption, il peut n'en subir aucun. C'est à cause de ce caractère

aléatoire de l'absorption que l'on introduisit la notion de probabilité dans la description du phénomène. [7]

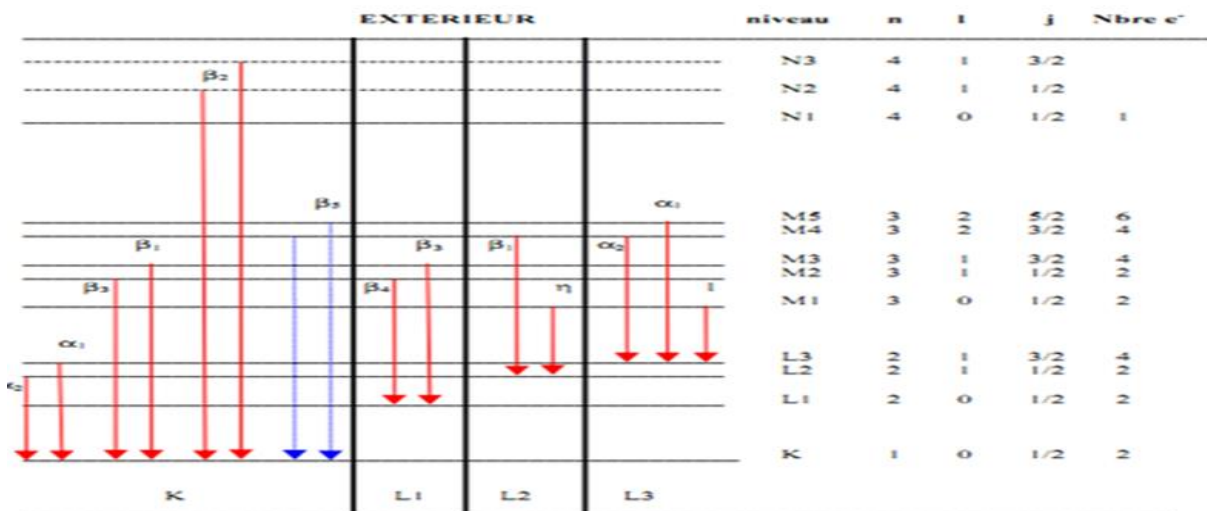


Figure I. 4 : Série K et L dans un atome de cuivre [8].

II. 3. 1. b. Diffusion des rayons X

En dehors du rayonnement de fluorescence, la matière éclairée par des rayons X réémet un rayonnement de longueur d'onde égale ou supérieure à celle du rayonnement incident : c'est le rayonnement diffusé. Son intensité est très faible mais avec le rayonnement diffusé sans changement de longueur d'onde, on peut observer des phénomènes d'interférences si le milieu étudié est périodique. On trouve deux type diffusion incohérente (*diffusion Compton*) et la Diffusion cohérente (*diffusion Thomson*) [2].

La technique de diffraction des rayons X est bien connue et largement répandue. Nous ne la décrivons donc pas en détail mais nous rappellerons seulement qu'elle permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé [9].

II. 3. 2. Production des RX

Les rayons X sont produits par l'interaction d'électrons avec une cible métallique. Les électrons sont émis par un filament chauffé par effet Joule (électrons thermiques). Ces électrons sont accélérés par une différence de potentiel et dirigés vers une cible métallique (anode ou anticathode) (Fig. I. 5). La production de photons X est due à la décélération rapide des électrons lors de leur impact sur la cible. Remarquons que le rendement de production des

rayons X est faible, typiquement de l'ordre de 0,2 % ; le reste de l'énergie se dissipe sous forme de chaleur. Il est donc nécessaire d'évacuer cette chaleur (nécessité d'un système de refroidissement) et d'utiliser des matériaux de cible bons conducteurs thermiques et de point de fusion élevé (métaux réfractaires : tungstène, molybdène ou très bons conducteurs : cuivre) [10].

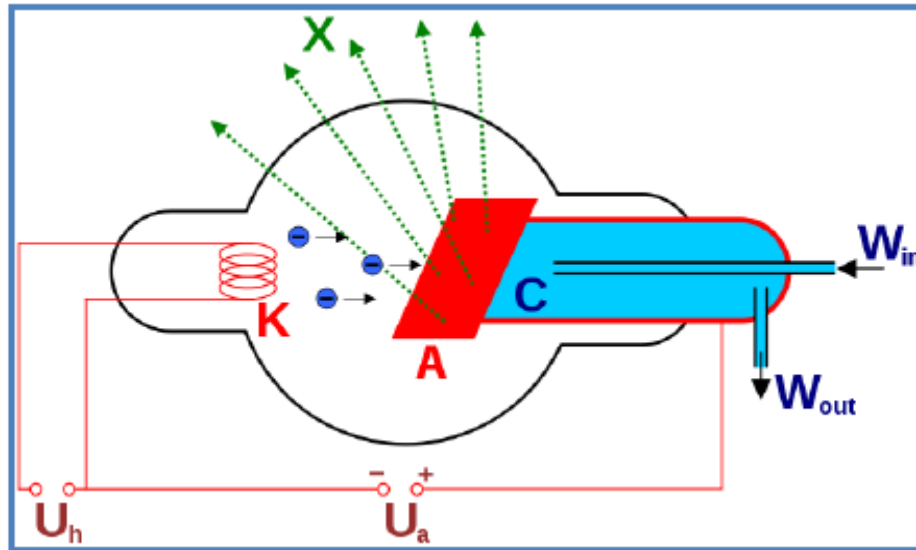


Figure I.5: Schéma de principe d'un tube de à rayon X à fenêtre latérale.

- K : filament
- A : anode
- W_{in} et W_{out} : entrée et sortie de l'eau de refroidissement.

II. 3. 3. Diffraction des rayons X par un cristal

Les rayons X qui ont une énergie (10-50) keV. Ils sont très utilisés pour l'étude des matériaux cristallisés. Un faisceau de lumière de longueur d'onde λ arrive sur une matière ordonnée caractérisée par la répétition périodique de plans atomiques distants d'une longueur d (distance inter réticulaire). Le faisceau arrivant sur un premier plan d'atomes est en partie réfléchi par ceux-ci, tandis qu'une autre part poursuit son trajet en ligne droite. Le faisceau traversant le premier plan peut également se réfléchir en partie sur le plan d'atomes suivant, séparé du premier plan de réflexion par la distance d , et ainsi de suite...(Fig. I. 6) [11].

Les Directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de Les diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{I. 2})$$

Avec :

d : distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques;

θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur);

n = ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ = longueur d'onde des rayons X.

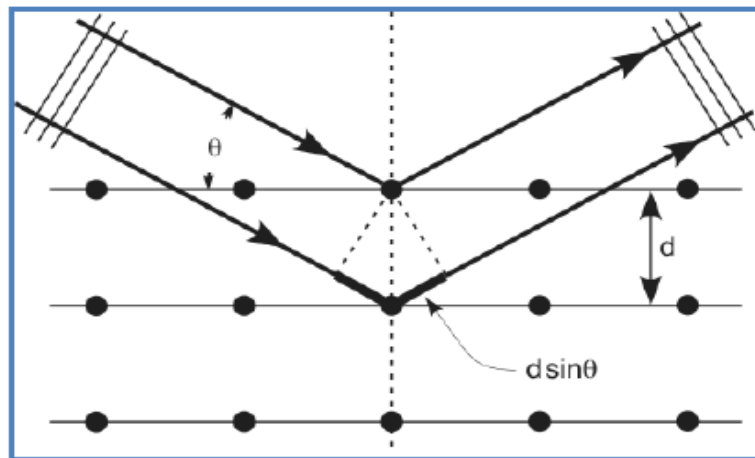


Figure I .6 : mécanisme de la diffraction des Rayons X [10].

III. Les couches minces

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau appelé « *substrat* » [12]. Dont l'une des dimensions, en général l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physique selon cette dimension [13].

Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat par exemple :

- Conductivité électrique : métallisation de la surface, par exemple : pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage.
- Optique : tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infrarouges),
- Economique: élaboration des composants électroniques avec peu d'étape technologique [12].

III. 1. Les Types de couches minces

Les couches minces peuvent être classés de différentes manières selon le nombre de couches qui les constituent (monocouche ou multicouches), selon le nombre de composés ou de phases (multi phases), et selon la composition des phases et composés uniformes ou non. Dans ce qui suit, on présentera les définitions et classifications utilisées pour couches minces (monocouche, multicouches, nano composites...). [14]

III.1. 1. Monocouche

On appelle monocouche une couche unique homogène et continue qui est déposée sur une surface. Cette conception de couche mince a été étudiée de manière rigoureuse dans les années 1970 par des procédés sous vide [15].

Les premières applications ciblées étaient pour l'usinage utilisant des outils de coupe de découpage et de perçage afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques de ces outils et leur durée de vie (Fig. I. 7. a). [14]

III.1.2. Multicouches

Comme leur nom l'indique, les multicouches sont une alternance de plusieurs couches superposées et parallèles (Fig. I. 7. b). Selon leur épaisseur on parle de multicouches si leur période est de l'ordre d'une dizaine ou centaine de nanomètres, ou de super réseaux si la période est inférieure à dix nanomètres [16]. En 1970, *Koehler* a posé les bases théoriques des propriétés de couches minces multicouches dont l'objectif est d'augmenter la dureté en réduisant le mouvement des dislocations. De plus, la présence de plusieurs matériaux permet de combiner leurs propriétés au sein d'une même structure.

Les couches minces multicouches sont classées en deux catégories :

Ordinaires : ils sont constitués de quelques monocouches simples déposées l'une sur l'autre avec une séquence bien définie. Chaque sous-couche présente une propriété différente. A titre d'exemple, on cite une multicouche industrielle dont la couche extrême est de frottement réduit éventuellement anticorrosion, la couche intermédiaire présente de bonnes propriétés mécaniques et la couche interne présente une bonne adhérence ; c'est le cas d'une couche mince $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}/\text{TiC}$

Modulés : ce sont des couches minces composés d'un grand nombre de couches minces. Il est composé de matériaux de structures différentes. Dans ce cas, la dureté totale peut présenter une augmentation de 20 % par rapport à la phase la plus dure (exemple TiC/TiB_2).

III. 1.3. Multiphases

Dans le but d'innover et de créer de nouveaux matériaux présentant de meilleures propriétés, et donc un meilleur comportement tribologique ou mécanique, on doit contrôler la composition et/ou l'architecture des couches minces. Il est effectué par l'ajout d'un élément supplémentaire à un matériau monophasé. L'ajout de cet élément peut être sous forme d'une solution solide d'insertion ou de substitution (Fig. I. 7. c).

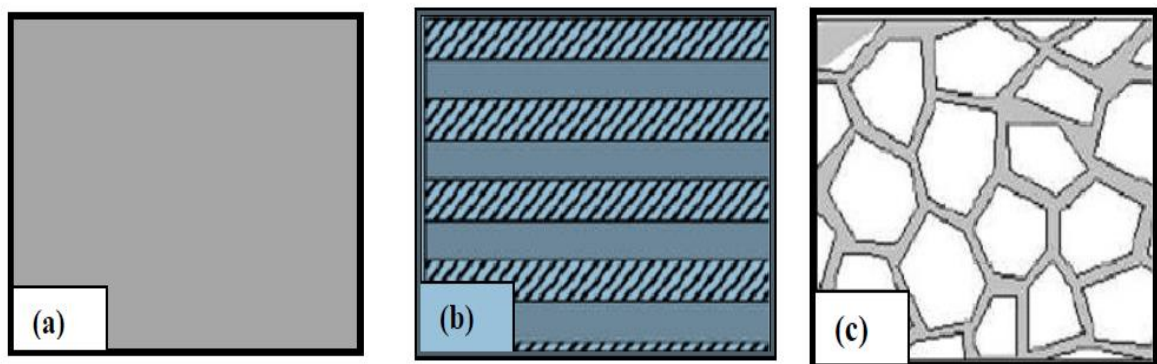


Figure I.7 : Différents type de couches minces : a) monocouche, b) multicouches, c) multiphases [14].

III. 2. Application des couches minces

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du

substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface.

La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physicochimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique...) : l'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de déduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises. Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage...) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...).

Au cours du 20^{ème} siècle, les applications des couches minces se sont diversifiées dans les domaines suivants [17] :

- ✓ **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couches passives (contact électronique), jonctions PN, diodes, transistors, matériaux piézoélectriques, lampes LED, supraconducteurs.
- ✓ **Optique** : les applications optiques des couches minces ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, photo détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guides optiques (contrôles d'énergie, architecture, véhicules, conversion d'énergie...).
- ✓ **Mécanique** : revêtements tribologiques (lubrification sèche, résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion, barrières de diffusion).
- ✓ **Chimie** : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur de gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- ✓ **Thermique**: l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer leurs performances (augmentation de la température interne).
- ✓ **Magnétique** : stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteur.

- ✓ **Biologie** : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles.
- ✓ **Décoration** : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison [15].

III. 3. Techniques d'élaborations des couches minces

Les techniques de fixation en phase vapeur PVD et CVD sont actuellement en développement compte tenu des meilleurs résultats d'adhérence et de contrôle d'épaisseur de couche de catalyseur, en comparaison aux méthodes effectuées en phase liquide ou la méthode sol-gel. Un dépôt élaboré par PVD ou CVD est une couche mince ($\approx 10 \mu\text{m}$ d'épaisseur) réalisé à basse pression dans une enceinte sous vide partiel ($< 10^{-1}$ mbar) [18].

III. 3.1. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (ou *CVD Chemical Vapor Deposition*) est une méthode de dépôt sous vide de films minces, à partir de précurseurs gazeux. Le CVD est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs pour produire des couches minces.

Il existe plusieurs types de CVD. Ces procédés diffèrent les uns des autres selon le moyen dont les réactions chimiques sont initiées et par les conditions de dépôt :

- **(APCVD) Atmospheric pressure CVD** : CVD réalisée à pression atmosphérique,
- **(LPCVD) Low-pressure CVD** : CVD réalisée à pression sous-atmosphérique. Les pressions réduites tendent à réduire les réactions en phase gazeuse non désirées et augmentent l'uniformité des films le long des substrats.
- **(UHVCVD) Ultra high vacuum CVD**: CVD réalisée à pression très basse, typiquement sous 10^{-6} Pa ($\sim 10^{-8}$ torr).
- **(PECVD) Plasma-Enhanced CVD** : CVD dans laquelle un plasma est employé pour augmenter le taux de réactions des précurseurs. Cette variante permet le dépôt à des températures plus faibles.
- **(RPECVD) Remote plasma-enhanced CVD** : Similaire au PECVD, sauf que le substrat n'est pas directement dans la région de la décharge plasma. Cela permet des traitements à la température ambiante.

- **(ALCVD) Atomic layer CVD** : Dépôt de couches successives de différentes substances.
- **(HWCVD) Hot wire CVD**: Aussi connu sous le nom de CVD catalytique (Cat-CVD)) ou CVD activé par filament chaud (HFCVD : utilise un filament chaud pour décomposer chimiquement les gaz source).
- **(MOCVD) Metalorganic CVD**: procédés CVD utilisant des précurseurs métallo-organiques.
- **(HPCVD) Hybrid Physical CVD** : procédé de dépôt en phase vapeur qui implique à la fois la décomposition chimique d'un précurseur gazeux et la vaporisation d'un solide [19].

III. 3.2. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les procédés de dépôts physiques en phase vapeur regroupent différentes techniques (l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes). Toutes ces techniques reposent sur le même principe dont le processus comporte trois étapes fondamentales [20]:

- La vaporisation des espèces à déposer,
- Le transport de ces espèces en phases vapeur de la source vers le substrat,
- La condensation de ces mêmes espèces à la surface du substrat et la croissance du film.

III. 3.2. a. Evaporation sous vide

Les techniques d'évaporation de substances sous vide, en vue de déposition de couches minces sur des substrats rigides, conduisent à de multiples applications: fabrication de filtres optiques interférentiels, de composants micro-électroniques, de cellules solaires photovoltaïques, etc. La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée de plusieurs façons qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu. Selon le type de matériau à déposer, la source d'évaporation peut être principalement un chauffage par: Effet Joules, Bombardement électronique, Évaporation assistée par faisceau d'ions. Il existe une grande variété de méthodes et techniques d'évaporation qui emploient des sources de chauffage simples ou sophistiquées telles que l'évaporation thermique, l'évaporation à canon à électrons.

III. 3. 2. b. Pulvérisation

La pulvérisation (*sputtering*) est une méthode de dépôt de couche mince. Il s'agit d'une technique qui autorise la synthèse de plusieurs matériaux à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide (*cible*) sur un substrat [19]. Parmi les types de dépôt par pulvérisation on trouve:

- **La pulvérisation cathodique**

Ce type de traitement consiste à pulvériser un matériau cible polarisé cathodiquement vers un substrat polarisé anodiquement et placé dans son voisinage immédiat. Les atomes de la cible sont éjectés au moyen d'un gaz inerte ionisé. Sous une pression dans l'enceinte comprise entre 1 et 100 Pa, le champ électrique créé entre les deux électrodes conduit à l'ionisation du gaz introduit (Argon, le plus souvent). Les électrons présents dans le plasma sont attirés par la cible et les atomes pulvérisés par cet effet balistique vont se déposer sur le substrat (Fig. 8). Les vitesses de dépôt sont faibles et varient entre 0,005 et 0,1 $\mu\text{m}/\text{min}$. Les particules pulvérisées sont majoritairement neutres [21].

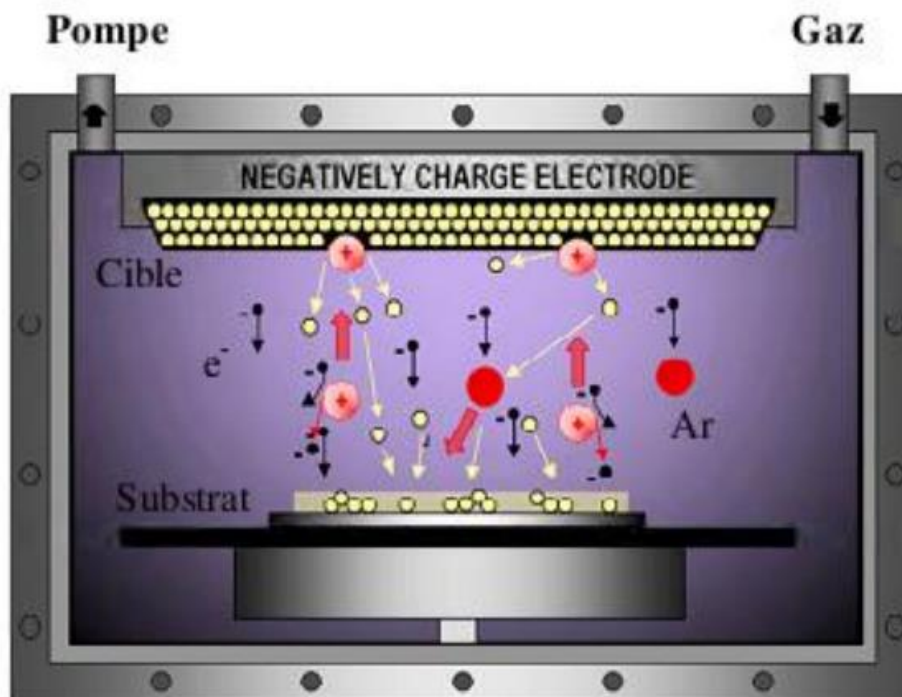


Figure I.8 : Principe de pulvérisation cathodique [19].

▪ La pulvérisation cathodique type magnétron

Ce type de procédé constitue une évolution de la pulvérisation cathodique classique, pour laquelle le dépôt résulte de l'agrégation des particules métalliques pulvérisées par un bombardement de particules Ar^+ présentes au sein du plasma. Dans le cas de l'utilisation d'une cathode magnétron, un champ magnétique orienté perpendiculairement au champ électrique est créé par des aimants placés aux alentours du métal (Fig. I. 9). Il permet ainsi de confiner les électrons autour de la cathode et d'accroître le taux d'ionisation du gaz.

Ce dispositif permet d'accroître de manière significative le rendement de dépôt comparativement à une pulvérisation cathodique conventionnelle. Il permet également de provoquer l'ionisation du gaz à une pression plus basse ce qui améliore la pureté des revêtements. Les vitesses de dépôt sont considérablement accrues et peuvent atteindre plusieurs $\mu\text{m}/\text{min}$.

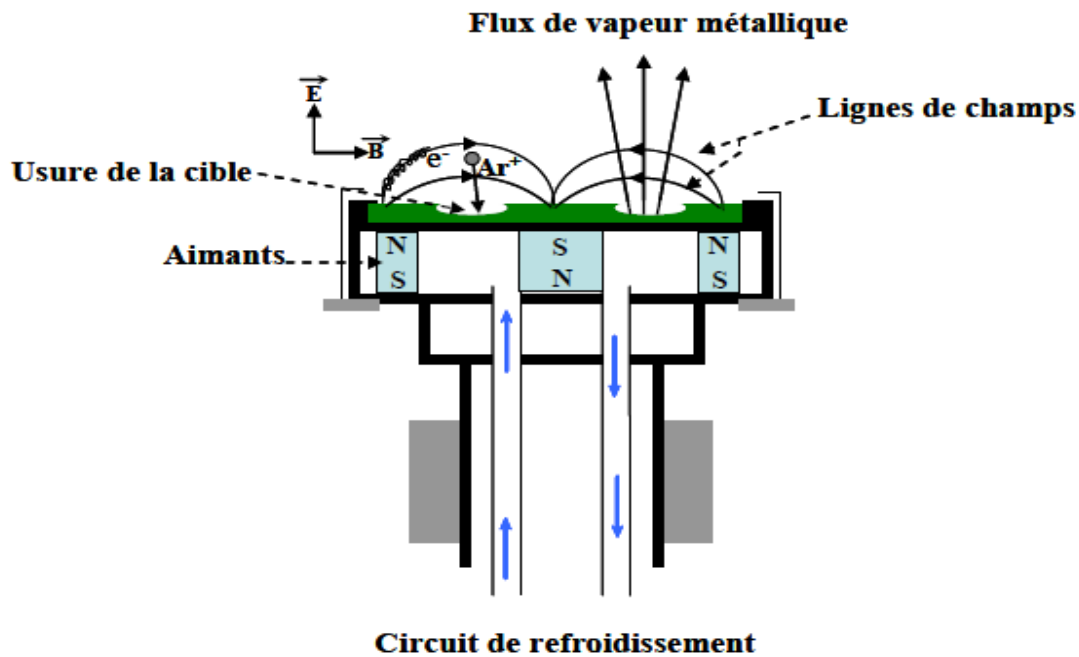


Figure I.9 : Schéma d'un dispositif magnétron [22].

✚ pulvérisation magnétron a courant direct (D.C)

La cible fixée sur une électrode (la cathode) est portée à une tension négative. Le substrat est maintenu sur une deuxième électrode (l'anode) placée au regard de la cathode, à quelques centimètres (figure. I.10). Après avoir fait le vide et introduit de

l'argon à une pression suffisamment élevée (de 10^{-1} à 1 Pa), une différence de potentiel (de 0,1 à 10 KV) est appliquée entre les deux électrodes. Une décharge électrique se produit alors et crée un plasma d'argon. Les ions positifs du plasma, attirés par la tension négative de la cathode, viennent bombarder la cible ; les électrons se déplacent vers l'anode (potentiel positif) et entretiennent le plasma. Si les ions positifs ont assez d'énergie, ils vont éjecter des atomes de la cible qui viennent se déposer sur le substrat, formant ainsi une couche mince. L'appareil est relativement simple et permet de déposer pratiquement tous les matériaux conducteurs.

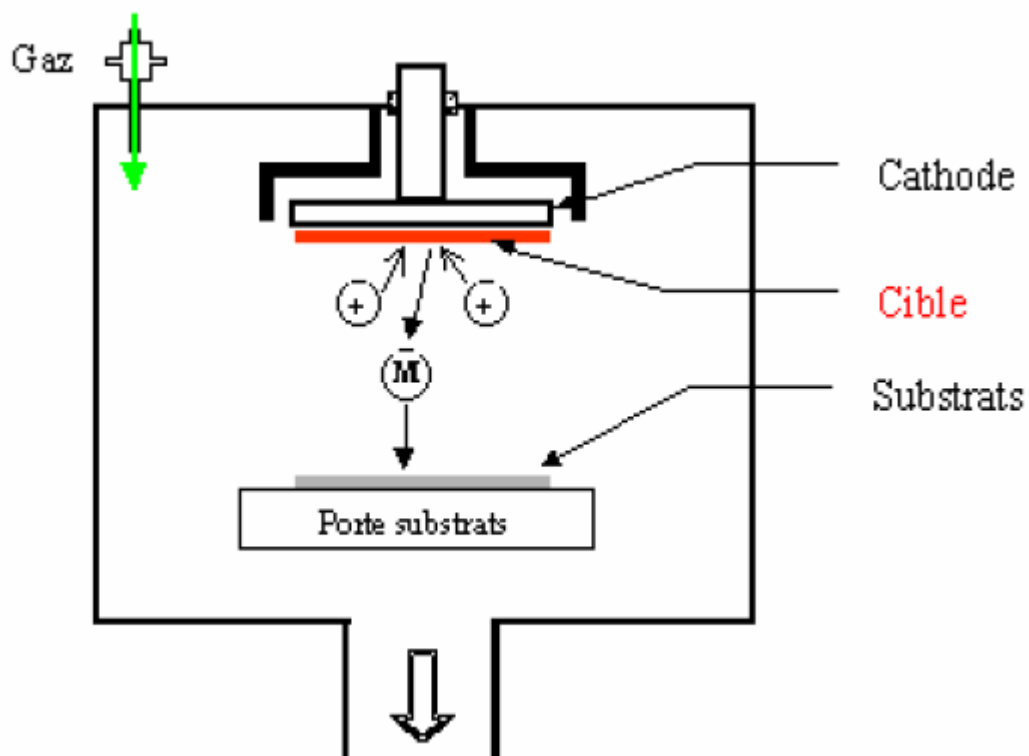


Figure I. 10 : Principe de la pulvérisation cathodique DC [23].

▪ Pulvérisation magnétron radiofréquence (R.F)

La pulvérisation cathodique en mode radiofréquence est d'abord beaucoup plus difficile. Le générateur RF est couplé capacitivement à l'électrode par un adaptateur d'impédance (boîte d'accord : deux capacités réglables et une inductance fixe) qui s'adapte manuellement ou automatiquement afin de coupler le maximum de puissance RF au plasma, c'est-à-dire de minimiser la puissance réfléchie lorsque les conditions expérimentales, et par conséquent le plasma changent (Fig.I. 11. b). [24].

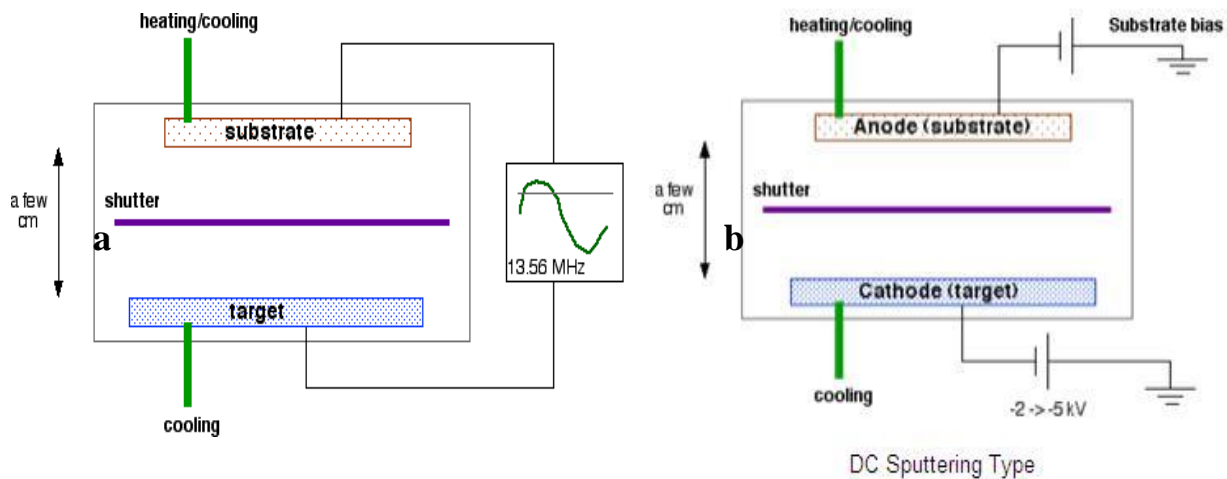


Figure I.11: Configuration d'une cathode magnétron : a) système DC, b) système RF [25].

▪ La pulvérisation réactive.

Il est également possible de réaliser les dépôts de céramiques par pulvérisation de cibles conductrices (métaux, semi-conducteurs) dans une atmosphère réactive (Ar + gaz réactif). La pulvérisation se réalise alors à l'aide d'un générateur de courant continu, éventuellement pulsé à moyenne fréquence (quelques dizaines de kHz). Cette méthode permet d'éviter les problèmes mentionnés précédemment et laisse une plus grande latitude d'exploration des paramètres d'élaboration et des domaines de composition.

Puisqu'il est possible de faire varier la teneur en gaz réactif, il est permis de synthétiser des matériaux avec divers degrés d'enrichissement en éléments réactifs depuis le métal pur (ou semi-conducteur) jusqu'à la céramique d'équilibre de plus forte teneur en métalloïde. L'évolution des paramètres non régulés de synthèse (tension de décharge, pression partielle de gaz réactif) avec le débit est soumise à la réactivité du système cible – gaz. Ainsi, pour les systèmes peu ou moyennement réactifs, l'évolution de la pression partielle de gaz réactif avec son débit est parfaitement réversible et tout point de fonctionnement peut être stabilisé à long terme.

En revanche, pour les systèmes très réactifs, des instabilités (figure .I 12) se manifestent au voisinage de la transition entre le régime de pulvérisation élémentaire (comportement métallique de la cible) et le régime de pulvérisation de composé (comportement céramique de la surface de la cible) ; ces phénomènes ont été largement étudiés dans la littérature [26].

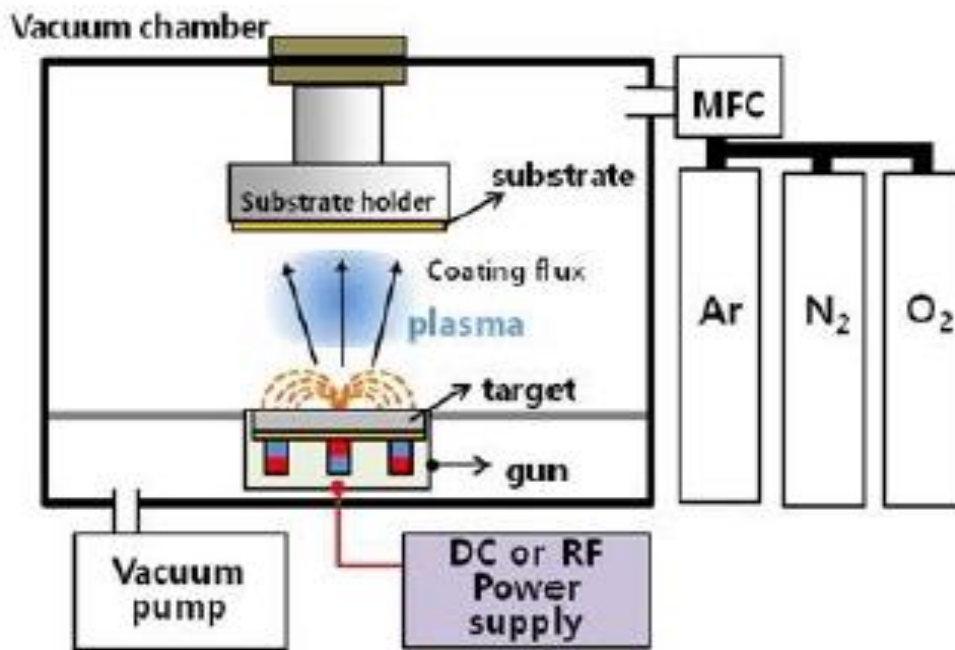


Figure I.12: Présentation de la pulvérisation réactive. [27]

VI. Les nitrures de chrome

Les nitrures, en général et ceux des métaux de transition en particulier, présentent une large variété des propriétés physico-chimiques exceptionnelles allant des matériaux à haute température de fusion (3000°C) jusqu'aux métaux les plus durs après le diamant (TiN, ZrN, TaN). Dans cette vaste gamme des propriétés on trouvera aussi ces propriétés optiques intéressantes où l'utilisation des Nitrures des métaux de transition tel que TiN, ZrN et HfN... dans les capteurs solaires à haute performance.

En outre, quelque nitrure des métaux de transitions présentent aussi des propriétés magnétiques, comparables à celles des phases pures des métaux de transition, dus à leur organisation interne (ZrN, HfN, VN, NbN, CrN,...).

Les nitrures sont aussi connus par leurs applications comme des céramiques réfractaires. Ces propriétés physico-chimiques, qui sont dues à leurs structures électroniques qui varient avec la composition et la structure géométrique, rendent les nitrures des métaux importants dans des applications technologiques variées [28].

VI. 1. Le Chrome

Le chrome a été découvert par *Louis Nicolas Vauquelin* (France) en 1797. Le chrome est un élément chimique de symbole **Cr** et de numéro atomique **24**, son étymologie vient du grec « *chroma* » signifiant couleur, car les composés du chrome sont différemment colorés.

Le chrome fait partie de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, de couleur gris-acier-argentée. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Pour améliorer la résistance à la corrosion, et rajouter un fini brillant, le chrome est utilisé en métallurgie : Comme constituant d'alliage (acier inoxydable), dans le plaquage au chrome et dans l'aluminium anodisé.

Les sels de chrome sont utilisés pour donner une couleur verte au verre (lunetterie). Les chromates et les oxydes de chrome sont utilisés dans les colorants et les peintures. En résumé leurs propriétés dans ce tableau :

Tableau I. 1 : Propriétés du matériau chrome [29].

Propriétés du chrome		
Propriétés générales	Nom, Symbole, Numéro	Chrome, Cr, 24
	Série chimique	Métal de transition
	Groupe, Période, Bloc	6, 4, d
	Masse volumique	7140 kg/m ³
Propriétés atomiques	Masse atomique	51,9961 u
	Rayon atomique (calc)	140 (166) pm
	Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Propriétés physiques	Température de fusion	2130 °K
	Température de vaporisation	2945 °K
	Densité	7.19g.cm ⁻³ (293 °K)
	Résistivité électrique	12,9 μΩcm
	Conductibilité thermique	93,7 Wm ⁻¹ K ⁻¹

VI-3- Les nitrures de chrome

Le nitrure de chrome peut être synthétisé par de nombreuses techniques de dépôt comme la pulvérisation magnétron, par PVD assisté par faisceau d'électrons et par arc cathodique. CrN cristallise en système cubique à faces centrées avec un paramètre de maille théorique de 4,14 Å. C'est un matériau présentant une dureté importante : dans la littérature on la trouve généralement autour des 20 GPa, un module élastique d'environ 280 GPa et une passivité importante face aux phénomènes de corrosion grâce à la formation d'une couche d'oxyde Cr₂O₃ en surface.

Il présente une grande diversité d'applications comme l'industrie automobile ou l'usinage. Le nitrure de chrome présente également une forte stabilité chimique qui permet une utilisation dans des milieux soumis à haute température. Sa température d'oxydation est d'environ 700°C. Son aspect métallique permet également des applications dans le secteur décoratif [30].

Le système du nitrure de chrome est largement étudié depuis longtemps. Il ya deux phases connu su pour cristalliser sous deux formes de composés définis : le nitrure de chrome cubique CrN et le nitrure de chrome hexagonal Cr₂N (figure I.13) [14].

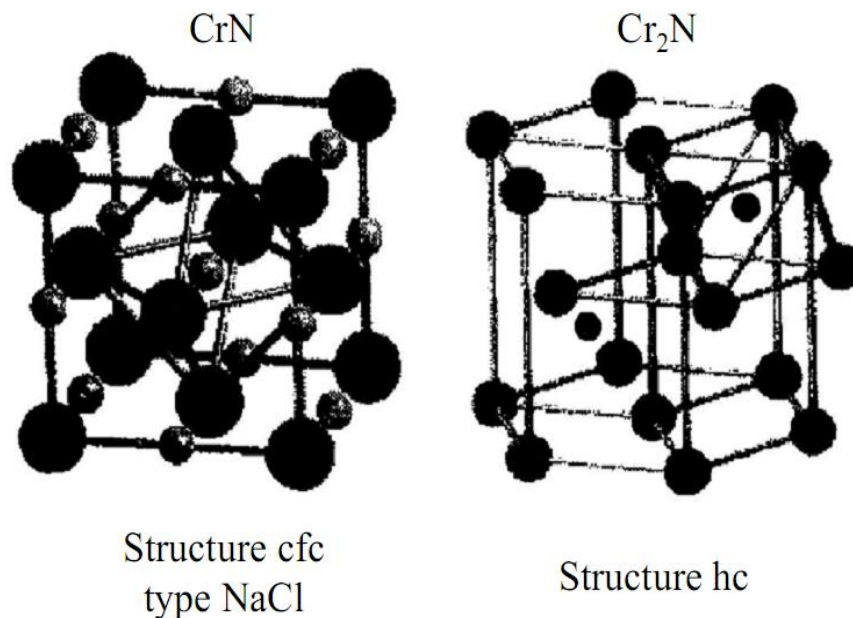


Figure I. 13 : Structure de CrN ; Cr₂N [28].

En consultant ce diagramme, on constate que le système Cr-N présente trois grandes zones : la première contient un mélange des phases Cr et Cr₂N. Le domaine de stabilité de Cr₂N dépend de la température et la concentration en azote varie de 30 à 33,3%. La structure hexagonale du nitrure de chrome est stable lorsque la température est supérieure à 1500 °C. Par contre le domaine d'homogénéité du CrN pur est très petit et la concentration en azote varie de 49,5 à 50%. La structure cubique CrN disparaît à 1050 °C. Chiba et al ont déterminé le diagramme de phase du système Cr-N en fonction de la pression partielle d'azote et de la tension appliquée au substrat (figure I.14). [29].

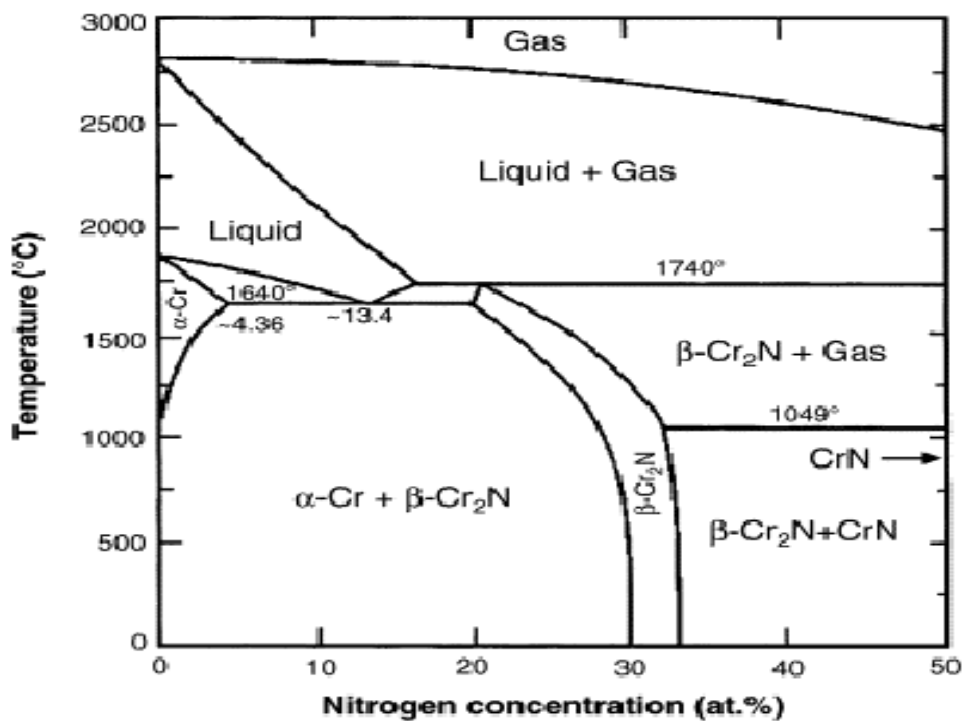


Figure I. 14 : Diagramme d'équilibre thermodynamique Cr-N [30].

Les principales propriétés des couches CrN et Cr₂N sont données dans le tableau I. 2. Les couches de Cr₂N présentent des valeurs de dureté plus importantes que celles de CrN cubique. Ceci peut être expliqué par le fait que la phase hexagonale coexiste avec le chrome pur, et dans certains cas, avec la phase cubique, ce qui induit des grains de petites tailles ayant un effet sur la morphologie des couches minces qui seront plus denses [14].

Tableau I. 2 : Propriétés physiques et mécaniques des nitrures de chrome [14].

Propriétés	Cr ₂ N	CrN
Structure cristalline	hexagonale	c.f.c. (NaCl)
Paramètres de maille a (nm)	0,2752-0,2775	0,4130-0,4150
c (nm)	0,4448-0,4483	-
Microdureté Vickers (HV _{0,05})	1570-2100	1100-1800
Température de décomposition (°C)	1500-1650	1083-1500
Coefficient d'expansion thermique ($\cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	9,41 (20-1100°C)	2,3 (20-800°C) 7,5 (850-1040°C)
Stabilité à l'oxydation (°C)	nc	700
Densité (g/cm ³)	6,54	6,18
Module d'Young (GPa)	nc	255
Contrainte (GPa)	-1,5/-2	+0,1/-2,5
Coefficient de frottement / 100Cr6/S45C / S45C	nc	0,5-0,57 0,9 (TiN : 1,3)
Charge critique Lc ₂ (N) : sur 100Cr6 sur acier rapide	40-30 40-50	27-40 57-70
Couleur	nc	gris argent-brun
Diverses	Stable dans l'air humide Attaqué lentement et à chaud par H ₂ SO ₄ concentré ou l'eau régale	Attaqué par HCl sec, H ₂ SO ₄ concentré et l'eau régale

V. Conclusion partielle

Ce chapitre a été consacré à la présentation des définitions des différents types des rayonnements et leurs interactions avec la matière et spécialement les rayonnant X et leurs interactions avec les solides.

Par la suite un petit rappel est présenté sur les couches minces et leurs applications et les techniques d'élaborations de ces couches minces (spécialement en phase vapeur).

Le revêtement des nitrures de chrome présentent des propriétés exceptionnelles dans les applications industrielles. Nous avons axé notre étude sur le développement de nouveaux revêtements à base de chrome (revêtements binaires (Cr-N) dans le but d'améliorer leurs propriétés structurales et mécaniques.

CHAPITER II

Matériaux et techniques expérimentales

I. Introduction

Ce chapitre est consacré aux moyens expérimentaux utilisés lors de ce travail. Au début, nous verrons présenter le procédé de pulvérisation cathodique de magnétron utilisé pour le dépôt des couches minces étudiée, les étapes de préparions et de nettoyage des substrats utilisés. Suivie par une représentation des techniques de caractérisations chimique, structurale morphologique et mécaniques.

II. Procèdes d'élaboration des couches minces

Le système NORDIKO 3500 (Fig. II.1) est le bâti de pulvérisation cathodique Radio Fréquence R.F utilisé pour déposer les couches de Cr-N au LaBoMaP du CER Arts et Métiers ParisTech de Cluny, Ce bâti est composé de trois parties principales :

- Le système de pompage.
- L'enceinte de dépôts.
- Armoire électrique de contrôle.

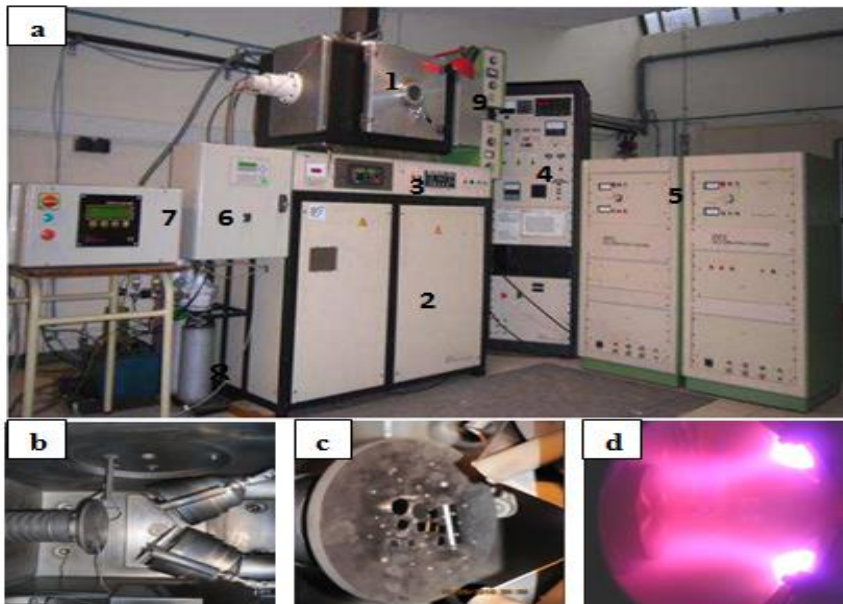


Figure II. 1: (a) Système de pulvérisation dual magnétron RF au sein du LaBoMaP : (1) enceinte de dépôt, (2) système de pompage, (3) débitmètres massiques, (4) armoire de contrôle, (5) générateurs RF 13.56 MHz, (6) automate, (7) générateur DC, (8) bouteilles de gaz, (9) adaptateurs d'impédance, (b) enceinte de dépôt, (c) Le port substrat, (d) plasma.

L'opération de déposition des revêtements commence par étape transitoire de pré-pulvérisation pendant 5 à 10 min par l'introduction de l'argon (Ar) et l'azote (N₂) (99.999 % de pureté) dans la chambre jusqu'à une pression partielle (Ar + N₂) de travail de 0.4 Pa et une température de 200°C, qui consiste à mettre la cible dans les conditions de dépôt et de la nitruré après nettoyage ionique. Après la stabilité des paramètres de dépôt aux conditions optimales: le dépôt commence après ouverture des caches et l'ajustement des tensions d'auto polarisation des cibles. Le vide limite entre 10⁻⁵ et 10⁻⁷ Pa est assuré avant chaque dépôt afin d'éliminer la contamination des revêtements avec d'autre éléments comme l'oxygène.

III. Nettoyage des substrats

III.1. Nettoyage mécanique

On a effectué un polissage mécanique primaire avec une série de papiers abrasifs à base de carbure de silicium : de 150 à 1200. Puis un polissage de finition avec l'alumine à 2 et 4µm, qui permet l'élimination des fines rayures du polissage primaire, cette opération permet d'obtenir une surface lisse des substrats.

III.2. Nettoyage chimique

Après le polissage mécanique et pour éliminer les traces de cette étape, on a effectué un nettoyage chimique avec une succession de passages dans des bains de solvant qui permet d'éliminer toutes les impuretés qu'elle soit de nature organique (résine, graisses, hydrocarbures,...) ou bien solide (poussière, morceaux de silicium, métaux,...). Les échantillons sont nettoyés selon la séquence suivante :

- Dégraissage par l'acétone pure (99.5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons ;
- Dégraissage par l'éthanol (99.5 %) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons. Ce polissage a permis d'obtenir une rugosité Ra de 0.3 µm.
- A la fin de chaque étape, les substrats sont rincés à l'eau dés ionisée et stockés dans des piluliers contenant de l'éthanol absolu jusqu'à leur utilisation.

III. 3. Nettoyage ionique

Après ce nettoyage chimique, les substrats sont introduits dans le bâti de pulvérisation sous vide pour un nettoyage par bombardement ionique (Ar⁺) pendant 5 min. Le bombardement est in-situ sous une pression de 1Pa et avec une tension de 12 KV du générateur DC. Ce type de

nettoyage du substrat permet éliminer tout ce qui résulte du nettoyage chimique et du stockage (des couches d’oxydes et des contaminations organiques) et donne des surfaces très propres et adhérente.

III.4. Cibles de pulvérisation

La cible de chrome (99.99 % de Cr), a été utilisée lors de cette étude, un diamètre de 10.16 mm et elles sont placées à une distance de 80 mm par rapport au porte-substrats. La cible de chrome a été utilisée pour déposer les films de Cr-N. Le tableau II.1 résume les conditions expérimentales de nettoyage des substrats et cibles utilisée dans cette étude.

Tableau II.1 : Conditions expérimentales de nettoyage des substrats et des cibles

Nettoyage ionique des substrats		Nettoyage ionique de la cible	
Générateur D.C		Générateur F.R	
Gaz	Ar	Gaz	Ar
Substrats	Si <100>, XC100	Cibles	Cr
Tension	12 KV	Tension	-700 V
Temps	5min	Temps	5min

VI. Techniques de la caractérisation structurale

VI. 1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation couramment employée en science des matériaux [30].

Lors d’une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source de chrome, fer, cobalt..., est envoyé sur l’échantillon à analyser sous un angle θ (Fig. II. 2). Un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et en enregistre l’intensité en fonction de l’angle de diffraction 2θ (Fig. II. 2).

Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme [31].

Cette loi relie la distance d_{hkl} entre les plans cristallins parallèles, la longueur d’onde λ des rayons X et l’angle θ par :

$$2.d_{hkl} .\sin\theta = n.\lambda \tag{II. 1}$$

$n = 1, 2, \dots =$ ordre de la diffraction

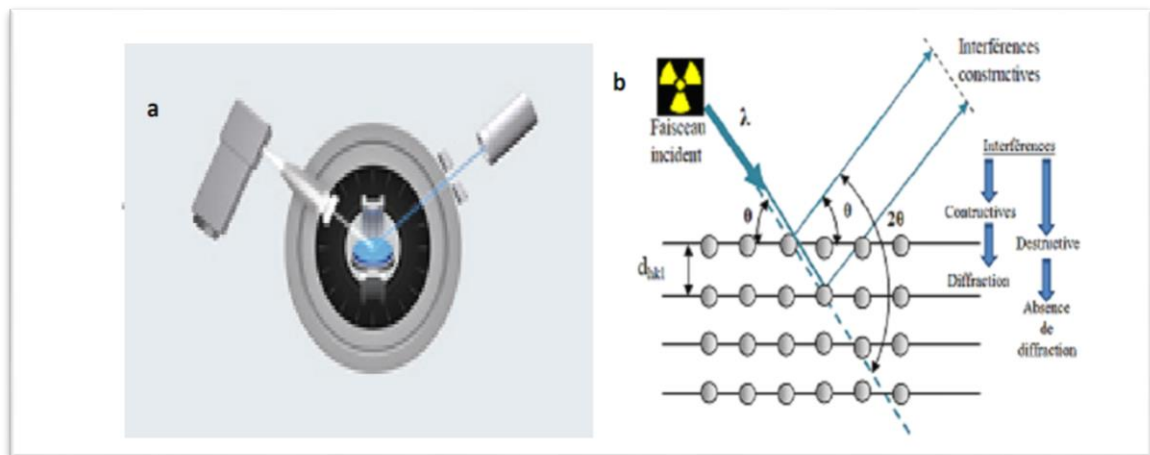


Figure II. 2 : a) Schéma représentatif d'un diffractomètre classique, b) schéma de diffraction de Bragg [31].

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- La ou les phases cristallines (position des pics),
- La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur),
- Les défauts d'empilement (forme des pics),
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).
- Détermination des contraintes (compressive en tension) selon le shift des pics [32].

Un diffractomètre « SIEMENS type D 500/501 » au LaBoMaP a été utilisé en incidence rasante. Le rayonnement incident est donné par la raie $K\alpha_{Co}$ du cobalt ($K\alpha_{Co}$ ($\lambda = 1.78\text{\AA}$)).

Par identification à l'aide de fiches de référence JCPDS de la base de données du Centre International de Diffraction X (ICDD)[33].

VI. 2. Microanalyse X

Les spectromètres de rayons X (EDS et WDS) : sont été utilisées pour quantifier les teneurs des éléments chimiques présents dans la couche et déterminer ainsi la composition chimique des films que nous avons étudiés.

Le détecteur EDS a été utilisé principalement pour la quantification des éléments lourds : le Chrome, le Molybdène, le Titane et le Tungstène, alors que le détecteur WDS a été utilisé pour la quantification des éléments légers : l'Azote, le Carbone et l'Oxygène .

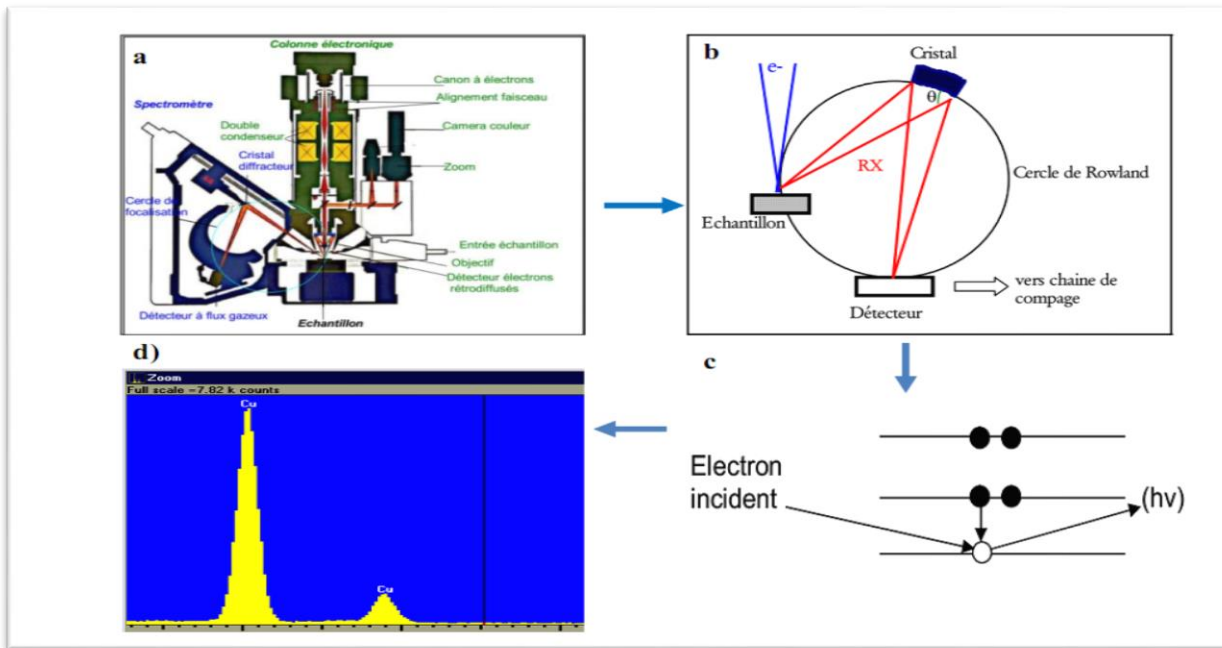


Figure II. 3 : a) Bâti de microanalyse X. b) Principe de la microanalyse X, c) Principe de l'émission d'un photon X, d) Spectre de microanalyse X de cuivre [34].

Le détecteur EDS-WDS (Oxford INCA X-act du LaBoMaP), couplée au MEB Jeol JSM 5900 LV, permet de réaliser des analyses chimiques, qualitatives et quantitatives de film élaborés.

VI. 3. Spectrométrie de photoélectrons (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS) permet d'obtenir la composition chimique d'un matériau sur une très faible profondeur. Tous les éléments sont détectables sauf l'hélium et l'hydrogène. Dans le cas des solides, le faible parcours moyen des électrons dans la matière restreint la profondeur d'analyse à quelques angströms d'épaisseur (50 Å). La nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques sont obtenus par traitement des données. Cette technique d'analyse est non destructive sauf dans le cas de la réalisation de profils. En effet, en abrasant la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'ions énergétiques, il est alors possible d'établir un profil de la composition du film en volume [9].

Le principe de la conservation de l'énergie permet d'écrire le bilan énergétique suivant, lors de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$:

$$h\nu = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{liaison}} + \emptyset_{\text{travail de sortie}} \quad \text{(II. 2)}$$

$h\nu$: Énergie incidente du faisceau de rayon X,

$E_{\text{cinétique}}$: Énergie cinétique de l'électron à la sortie de l'échantillon,

E_{liaison} : Énergie de liaison de l'électron dans l'atome.

Le spectre XPS (Fig. II. 4) présente de nombreux pics, car les photoélectrons proviennent de plusieurs niveaux d'énergie dans l'atome.

On définit les états quantiques des électrons avec les trois nombres suivants: le nombre quantique principal $N_p = 1, 2, 3, \dots$, exprimant les couches K, L, M, ..., le nombre quantique secondaire $N_l = 0, 1, 2, \dots, (N-1)$, désignant les sous-couches s, p, d, f, et le nombre quantique du spin $N_s = \pm 1/2, 3/2, \dots$ [32]

Les Applications de cette techniques divers tel que :

- Mesure des niveaux d'énergie,
- Analyse de tous les éléments à partir du lithium,
- Mesure du déplacement chimique de façon directe. Ex : oxydation d'un métal: dédoublement de la raie du métal: métal élémentaire + métal lié à l'oxygène + oxygène lié.

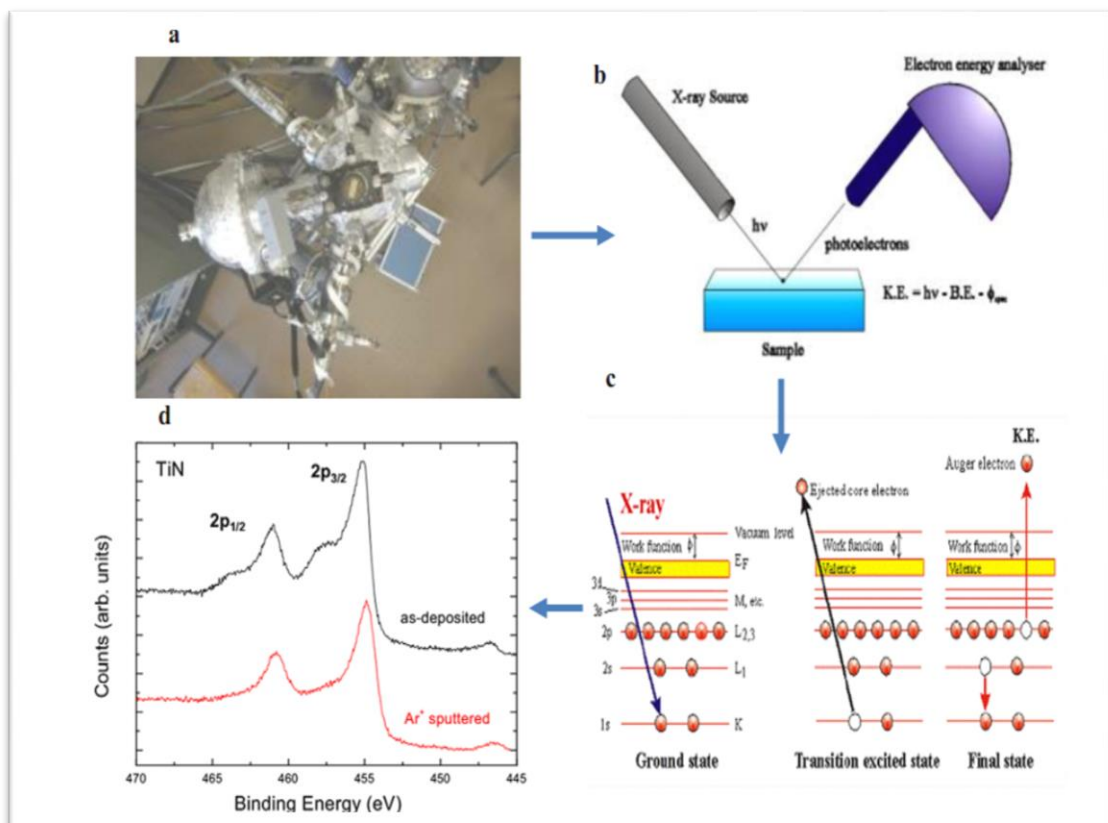


Figure II. 4 : a) Bâti de XPS, b) Principe de l'XPS, c) Principe de l'émission d'un photoélectron X, d) Spectre de XPS de film de TiN [32].

VI. 4. La morphologie

L'état de surface d'un échantillon est une donnée importante dans la compréhension de quelques propriétés telle que la morphologie, la rugosité et la taille des grains. Le contrôle de la forme des nanoparticules est d'une importance capitale pour des applications en nanotechnologie. Parmi les techniques de caractérisation les plus utilisées par les chercheurs pour identifier les formes des cristallites on le microscope électronique à balayage (MEB) [35].

VI. 4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode de caractérisation morphologique utilisée pour l'étude de tout type de matériaux [36]. Le grossissement d'un MEB varie généralement de 20 à 105, tandis que la résolution est typiquement de 10 nm et peut dans certains matériels descendre à moins de 3 nm [35].

Le microscope électronique à balayage est essentiellement composé de :

- Un canon à électrons,
- Une colonne électronique, (dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon),
- Une platine porte-objet,
- Un détecteur (qui permet de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon),
- Un système de pompes à vide (Fig. II. 5. a).

- Principe

Une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal.

À chaque point d'impact correspond à un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

La sonde électronique fine est produite par un « canon à électrons » qui joue le rôle d'une source réduite par des « lentilles électroniques » qui jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles (un microscope optique). Les lentilles

électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne électronique.

La microscopie électronique à balayage a été utilisé dans cette étude, l'un est de type « Jeol JSM 5900 LV, 10 KV », a été réalisé au niveau du La.Bo.MaP de Cluny, est équipé de deux

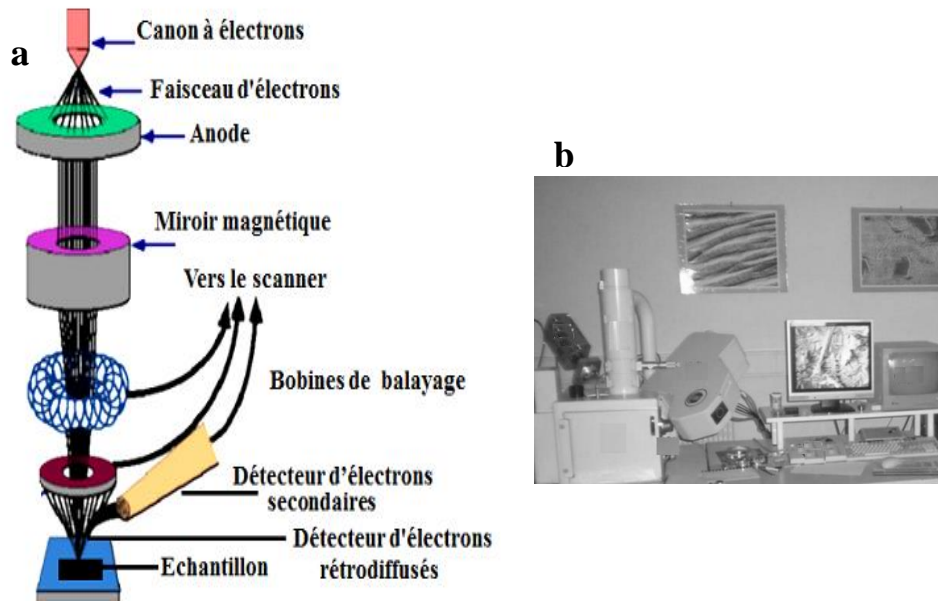


Figure II. 5:a) Schéma des composants d'un MEB, b) MEB (Cluny) [37].

IV. 5. Caractérisations mécaniques

IV. 5.1. Nano indentation

La nano indentation est une des techniques les plus utilisées dans le cadre de la caractérisation mécanique des couches minces déposées. Il s'agit d'une réduction d'échelle de l'indentation instrumentée développée à l'échelle macroscopique dans les années 1970 [21]. L'analyse de la courbe charge-déplacement (Fig. II.6.a) obtenue nous permet d'accéder aux propriétés mécaniques du matériau telles que le la nano dureté [38].

- **Principe**

La technique permet de pallier cette limitation en appliquant des charges de l'ordre d'une dizaine de micro newtons (μN) pour des profondeurs comprises entre quelques dizaines de nanomètres (nm) et quelques micromètres (μm). La nano indentation offre une large gamme d'applications pour la caractérisation mécanique des matériaux : dureté, module de Young, fluage, adhérence, etc. La dureté et le module de Young sont les propriétés les plus étudiées. Tout en gardant le principe traditionnel d'indentation, l'essai de nano indentation consiste, à

enfoncer sur la surface d'un échantillon, une pointe (généralement en diamant) supposée indéformable et qui peut avoir différentes formes géométriques.

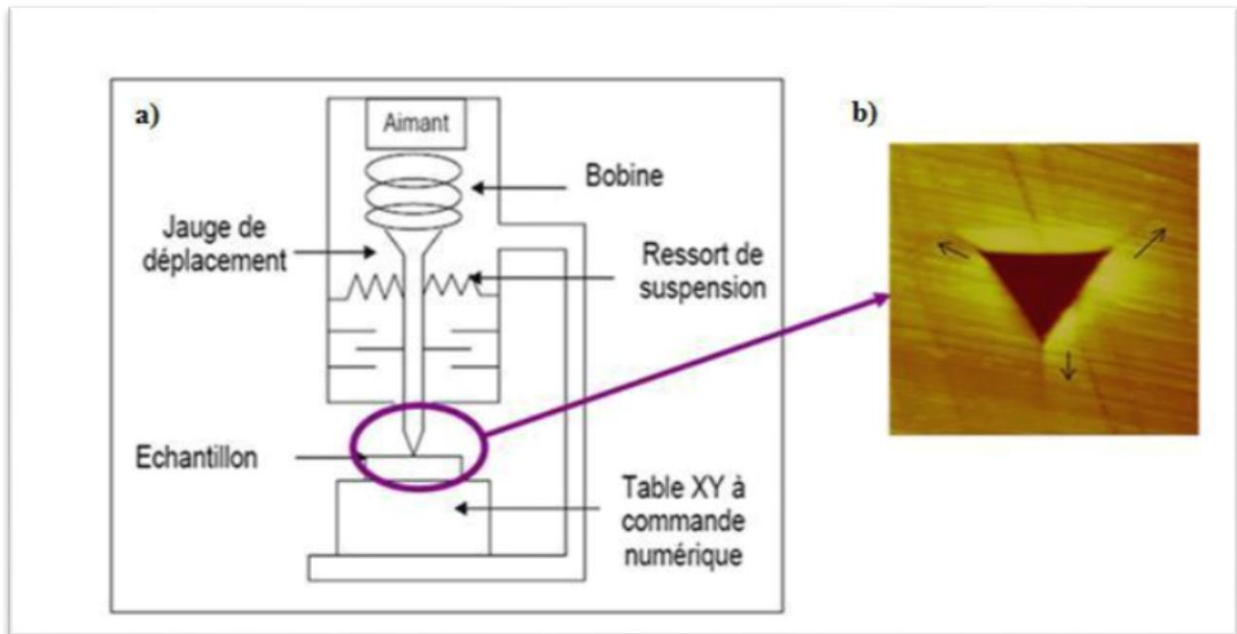


Figure II. 6 : a) Schéma du système de nano indentation, b) empreinte d'indenteur Berkovich[21].

La dureté H d'un matériau est déterminée à partir de la formule suivante :

$$H = P_{\max}/A \quad (\text{II. 3})$$

P_{\max} : Force maximale appliquée par l'indenteur ;

A : Surface calculée à partir de la mesure de la déformation résiduelle après pénétration.

Après un cycle charge/décharge (Fig. II.6.b), la déformation plastique résiduelle a une profondeur h_f . La pente à la tangente de la courbe de décharge représente la raideur S du matériau. Le module de Young s'exprime alors par l'équation suivante :

$$E_{\text{film}} = (1 - \nu_{\text{film}}^2) \cdot \frac{E_r \cdot E_{\text{id}}}{E_{\text{id}} - E_r \cdot (1 - \nu_{\text{id}}^2)} \quad (\text{II. 4})$$

Ou :

E_r : est fonction des modules d'Young réduit,

ν_{film} : le coefficient de Poisson du film, et

E_i et ν_{id} : le modules d'Young et le coefficient de Poisson e ceux de l'indenteur.

Avec :

$$E_r = \frac{s \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot \sqrt{A}} \quad (\text{II. 5})$$

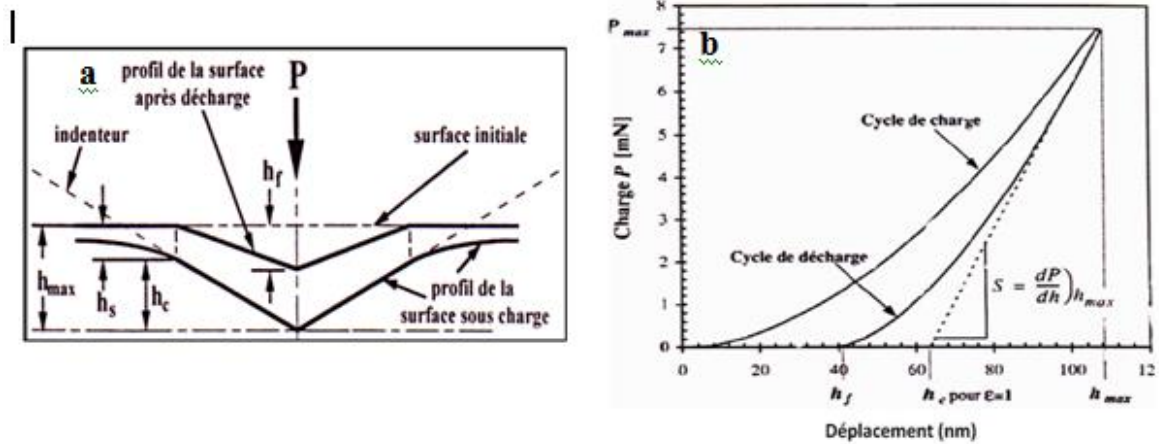


Figure II. 7 : a) Section d’une indentation, b) Courbe charge/décharge après la nano-indentation [38].

Les tests de nano indentation des films déposés sur des substrats en aciers sont réalisés à l’aide d’un appareil « XP MTS » avec une pointe Berkovich (diamant sous forme pyramide à base triangulaire) a été utilisé.

VI. 5. 2. contraintes résiduelles

La connaissance des contraintes mécaniques dans les couches minces est indispensable pour déterminer leurs applications possibles en tant que revêtements de protection ou bien en microélectronique.

En effet, les états de contraintes constituent des paramètres limitatifs pour l’adhérence des couches sur les substrats. Les contraintes résiduelles peuvent être générées lors de l’élaboration durant la solidification, la mise en forme, l’usinage, l’assemblage ou par sollicitations mécaniques, thermiques ou chimiques [39].

Dans le cas des couches minces, le matériau déposé peut être soumis à des contraintes résiduelles de traction ou de compression. Ces contraintes sont parfois élevées et atteignent les limites de rupture du matériau. Dues à l’élaboration du dépôt lui-même, elles sont décomposées globalement en deux parties (Fig. IV. 9. a) ; les contraintes d’origine thermique et les contraintes intrinsèques. La contrainte totale est donnée par :

$$\sigma_m = \sigma_{int} + \sigma_{th} \tag{II. 6}$$

σ_m (GPa): Contrainte résiduelle mesurée

σ_{int} (GPa): Contrainte résiduelle intrinsèque

σ_{th} (GPa): Contrainte résiduelle thermique

La mesure de la contrainte résiduelle dans les films sur un substrat est basée sur le principe émis par *Stoney* à partir de la mesurer le rayon de courbure d'un substrat de Si revêtu.

✓ **Principe de la technique :**

Si l'on considère que la contrainte est isotrope dans le plan du substrat, que le film ainsi produit est une portion de sphère de rayon R , que la composante σ_z du tenseur de contrainte vaut zéro et que l'épaisseur du film est négligeable devant l'épaisseur du substrat alors, la contrainte s'exprime par la formule suivante :

$$\sigma = \pm \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \times \frac{e_s^2}{e_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (\text{II. 7})$$

Ou :

E_s : Module d'Young du substrat ;

ν_s : Coefficient de Poisson du substrat ;

e_s : Epaisseur du substrat ;

e_f : Epaisseur du film ;

R_0 : Rayon de courbure avant dépôt ;

R : Rayon de courbure après dépôt.

Le dispositif des anneaux de Newton (Fig. II. b) est un simple appareil optique composé d'une source à vapeur de sodium ($\lambda = 589.3$ nm), une lame semi-transparente, un porte-échantillons et des lentilles de focalisation et de projection.

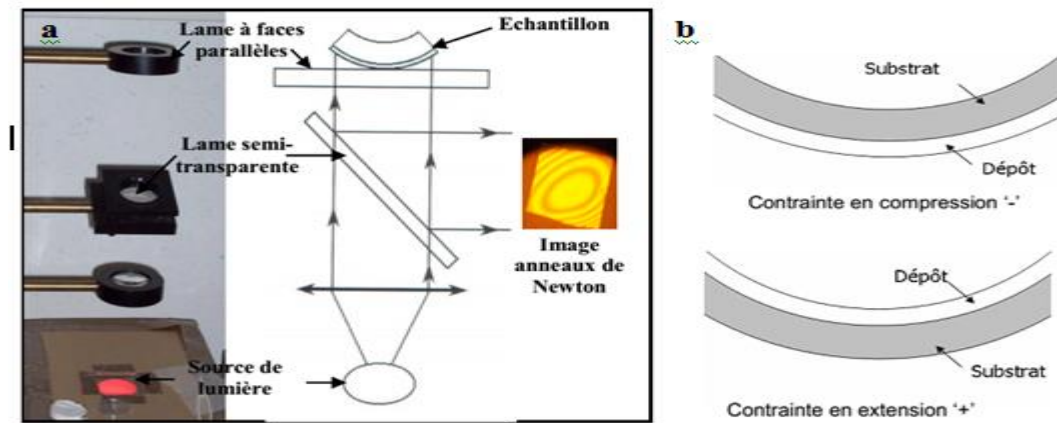


Figure II. 8: a) Dispositif des anneaux de Newton, b) Déformation de l'ensemble film/substrat en fonction du type de contrainte [40].

V. 6. Conclusion partielle

Dans ce chapitre, nous avons présenté la pulvérisation cathodique magnétron RF, puis la technique de dépôt des couches minces déposées. Les différentes techniques expérimentales, de caractérisations structurales, morphologiques et mécaniques tribologiques.

Le Tableau II.2 résume les techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude pour caractériser et de déterminer les propriétés des revêtements que nous avons étudiés.

Tableau II.2 : Récapitulatif des techniques d'élaboration et de caractérisation étudiée.

Propriétés	Techniques
Déposition des films	Pulvérisation cathodique magnétron RF
Phases+ structures cristallines+ taille de grains	DRX
Composition des couches et contamination	EDS, WDS, XPS
Morphologie des couches	MEB
Épaisseurs des couches	MEB
Contraintes	Les anneaux de Newton
Dureté et module d'Young	Nano indentation

CHAPITER III

Formation des nitrures de chrome

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons considéré les caractérisations structurales par microanalyse X, DRX et XPS, mécaniques (contraintes résiduelles, dureté et module de Young), sur des couches minces de Cr-N déposées sur des substrats XC100 par pulvérisation cathodique magnétron R.F.

Pour déterminer les concentrations précises d'obtention des deux phases de nitrures de chrome, nous avons réalisé une série de dépôts de Cr-N. En faisant varier le pourcentage d'azote dans la mixture du gaz utilisé dans le plasma (5, 10, 15, 20, 25 et 30 % N₂). Les autres paramètres de dépôts ont été fixés et ils sont résumés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Conditions opératoires des dépôts de Cr_xN_y obtenus par pulvérisation magnétron R.F.

Pourcentage (Ar, N₂)	(70 %, 30 %), (75 %, 25 %), (80 %, 20 %), (85 %, 15 %), (90 %, 10 %), (95 %, 5 %).
Tension appliquée à de la cible de chrome	- 900 V
Distance cible-substrat	80 mm
Puissance appliquée à la cible de chrome	650 W
Temps de dépôt	120 mn.
Pression de travail	0.4 Pa.
Substrats	XC100.

III.2. Caractérisations structurales

III.2.1. Composition chimique

Pour déterminer les conditions d'obtention des nitrures de chrome (CrN, Cr₂N), nous avons réalisé une série des dépôts en faisant varier le pourcentage d'azote (5, 10, 15, 20, 25 et 30 %N₂), à cause de son rôle important dans l'obtention de ces nitrures de chrome. Sur la figure III.1, nous avons représenté les spectres EDS d'une couche de CrN (à 25 %N₂) et d'une couche de Cr₂N (à 15 %N₂).

D'après cette figure nous constatons la présence des éléments : Cr, N et O avec les raies K α de l'azote à 0.390 KeV, d'oxygène à 0.52 KeV, et ceux du chrome (L $\alpha_{1,2}$) à 0.573 et 0.500 KeV.

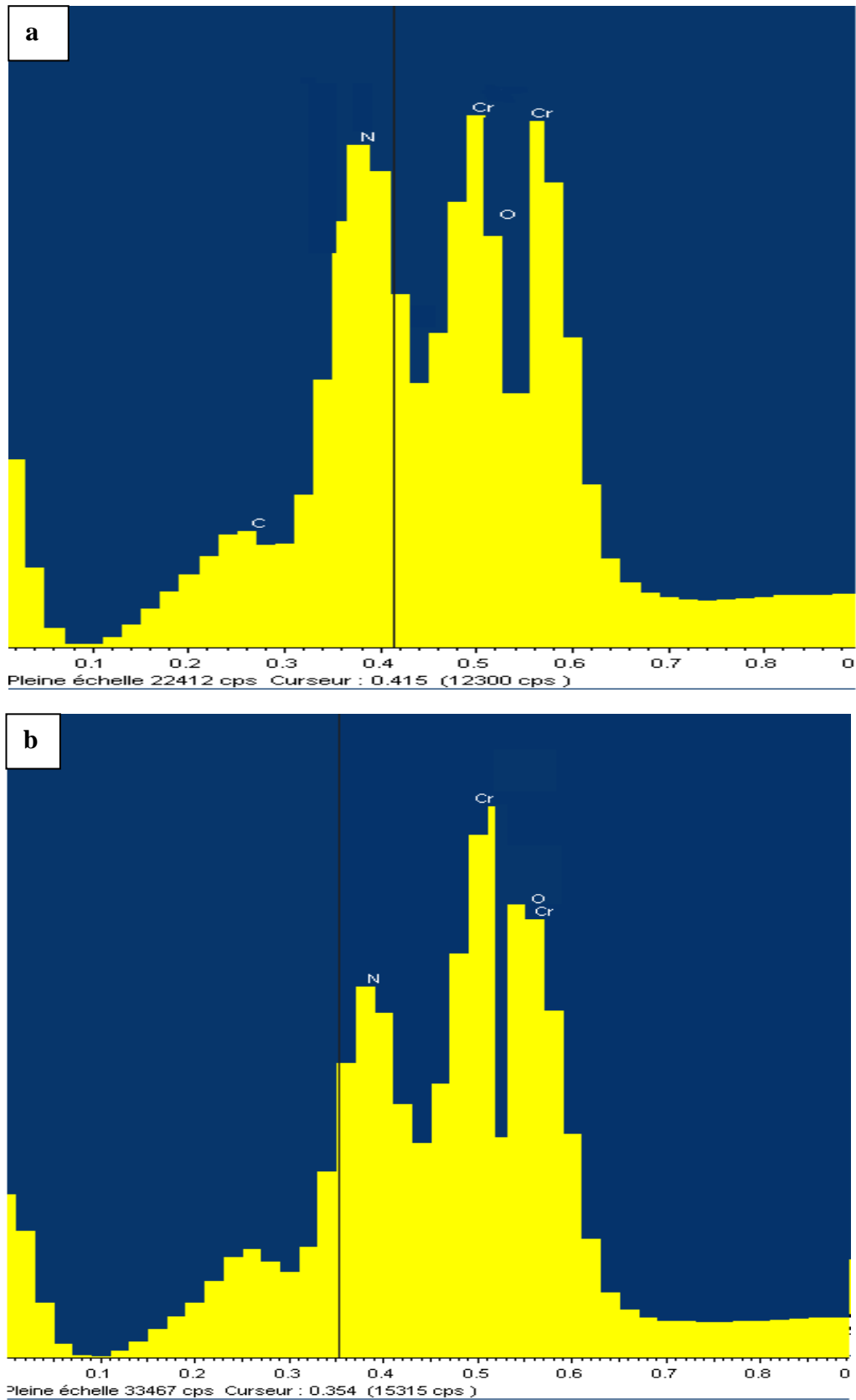


Figure III.1 : Spectre EDS des couches de : a) Cr_2N (15 % N_2), b) CrN (25 % N_2).

L'aire de ces pics va nous permettre de calculer la composition de ces films (Tab.III.2).

Tableau III. 2 : Compositions et épaisseurs des revêtements des dépôts de Cr_xN_y en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.

% N_2 dans le plasma	Epaisseur (μm)	% at. N	% at. Cr	% at. O	Rapport N/Cr
5	1.30	14.3	82.6	3.1	0.17
10	1.24	20.3	74.0	4.7	0.47
15	1.15	28.0	55.3	2.7	0.51
20	0.96	48.5	49.5	2.0	0.98
25	0.90	50.0	47.7	2.3	1.05
30	0.87	54.1	42.7	2.2	1.26

D'après le tableau III.1, les analyses montrent que le taux d'oxygène ne dépasse pas 5 % at. Nous remarquons que l'augmentation du pourcentage d'azote s'accompagne d'une augmentation de la teneur en azote dans le film de Cr-N et d'une diminution de la teneur en chrome.

Et nous obtenons un rapport de (0.51) pour 15 % d'azote dans le plasma qui correspond à la phase hexagonale Cr_2N et une stœchiométrie (rapport N/Cr = $1.05 \approx 1$) à partir de 25 % N_2 de la phase cubique de CrN. Ces résultats confirment ceux trouvés dans les littératures [33,40,42]. à 30 % N_2 , nous obtenons des couches de Cr_xN_y légèrement sur-stœchiométriques avec des rapports N/Cr (1.26 pour 30 % N_2).

III.2.2. Analyse par XPS

Des analyses par XPS (Fig. III. 2) ont été également réalisées sur des films déposés avec 15 et 25% N_2 . D'après cette figure, nous constatons que les couches déposées sont moins polluées, car elles contiennent environ 5% at. d'oxygène, ce qui est presque négligeable.

Nous constatons aussi, que les rapports N/Cr sont de l'ordre de 0.54 et 0.98, ces rapports sont proches de ceux obtenus par l'analyse EDS (0.51 et 1.05), et ils correspondent alors respectivement aux phases Cr_2N et CrN.

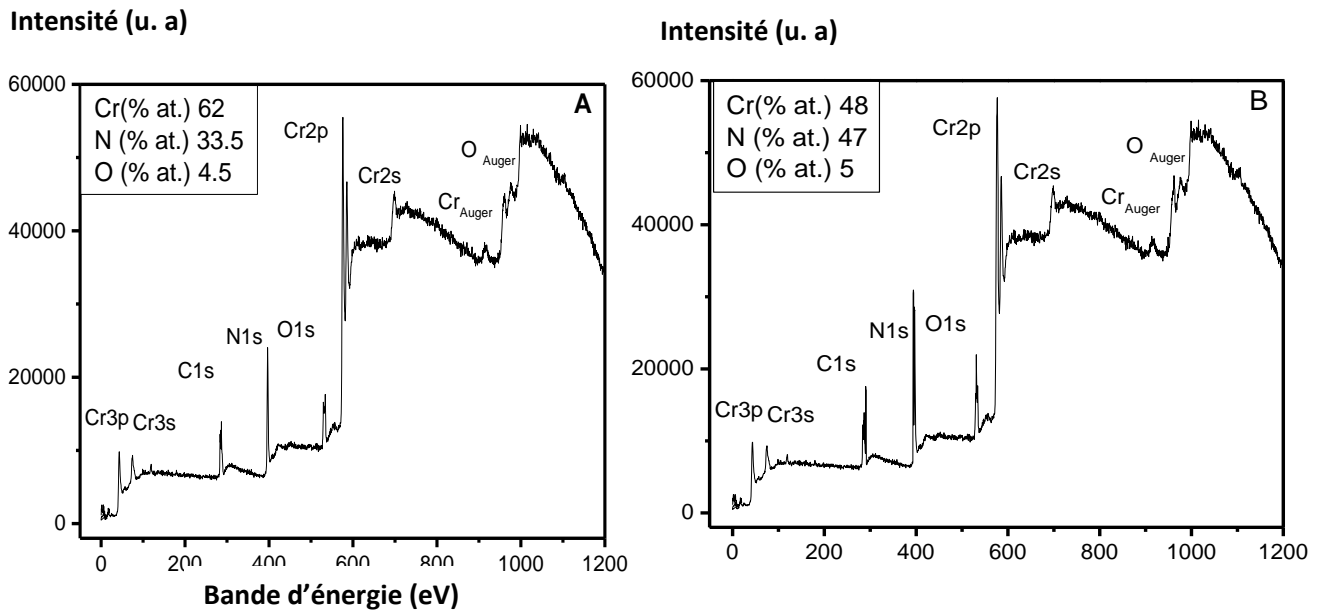


Figure III. 2 : Spectre général de surface des couches déposées à différents pourcentages d'azote dans le plasma : A) 15 %N₂ et B) 25 %N₂.

Sur la figure III. 3, nous constatons aussi, que l'intensité du pic N1s (situé à 396.8 eV) est plus élevée dans le cas de la couche déposée à 25%N₂, d'après certaines études antérieures [40, 42] cette position correspond à la phase CrN. Nous pouvons dire d'après ce résultat, que la phase CrN est majoritaire dans les deux cas. En effet, la phase hexagonale Cr₂N n'existe pas seule dans le film déposé à 15%N₂, mais en coexistence avec la phase cubique CrN. En revanche le film déposé à 25%N₂ présente une stœchiométrie de la phase CrN.

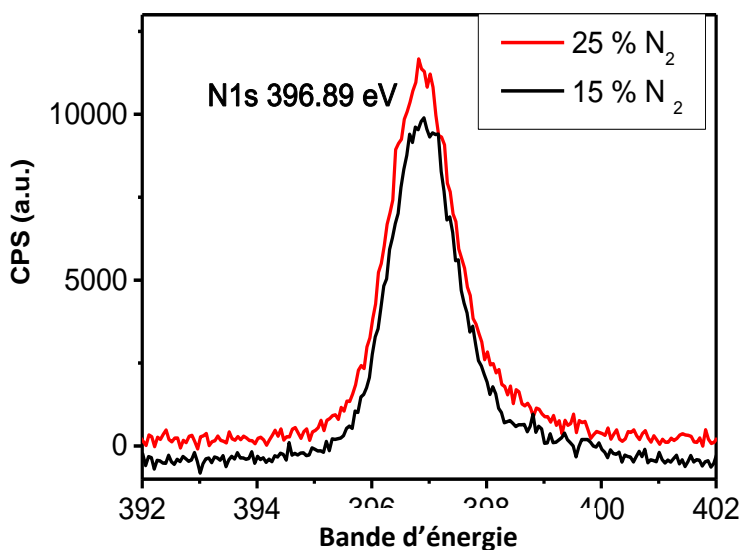


Figure III. 3: Énergie de liaison par XPS de N 1s des couches déposées à différents pourcentages d'azote dans le plasma.

Afin de mettre en évidence l'influence du pourcentage d'azote dans le plasma sur la structure cristalline, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur des couches minces de Cr-N (Fig. III. 4). En plus des pics de Fe_α du substrat XC100, l'analyse des spectres de diffraction X, révèle dans le cas des couches déposées à 5 % N_2 , l'existence d'un large pic (110) de chrome pur à 51.8° en parallèle avec celui (200) de Cr_2N . Lorsque nous introduisons 15 % de N_2 dans le plasma, nous obtenons alors les pics (111), (211) et (112) de la phase hexagonale Cr_2N (JCPDS 035 0803) accompagnés du pic (200) de la phase CrN. Dans le cas de 25 % N_2 , nous obtenons une cristallisation de la phase CrN selon les orientations (111) à 42.8° et (200) à 49.8° .

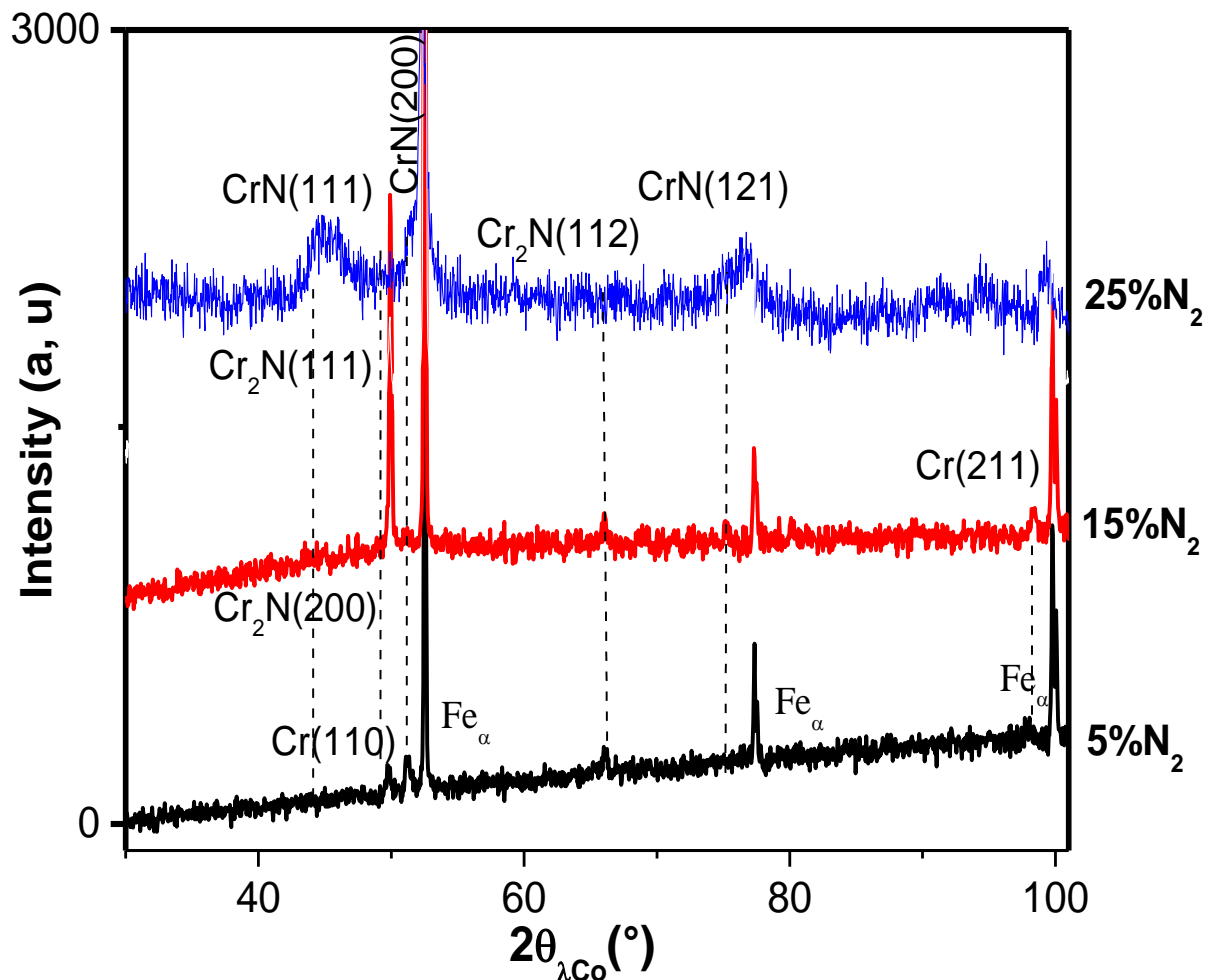


Figure III. 4 : Spectre DRX des films de Cr_xN_y déposés avec différents pourcentages d'azote dans le plasma.

III.2. 3. Morphologie

Une étude morphologique des surfaces et des coupes transversales (au M.E.B) des couches de Cr_2N (à 15 % N_2) et CrN (à 25 % N_2) (Fig.III. 5), ont montré que la couche CrN présente une structure colonnaire dense et homogène.

En revanche, nous observons la présence de quelques microparticules dans le cas de la couche Cr_2N . Donc, lorsque nous avons augmenté la quantité d'azote dans le plasma à 25 %, l'état de surface devient homogène et caractérisé par des grains fins.

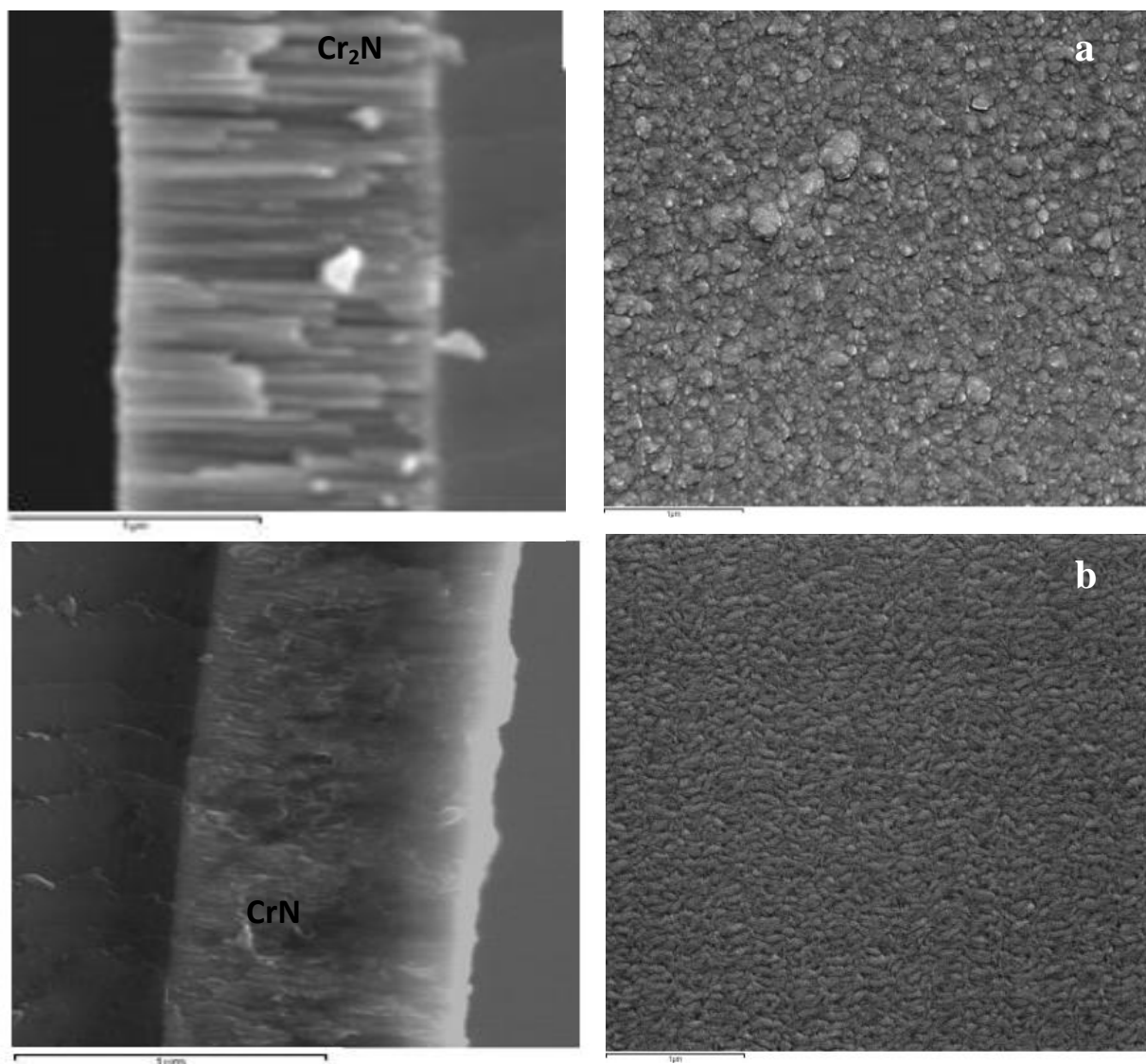


Figure III. 5 : Images de M.E.B de la surface et de la coupe transversale des couches : a) 15 % N_2 et b) 25 % N_2 dans le plasma.

III. 3. Caractérisations mécaniques

III. 3. 1. Contraintes résiduelles

Les propriétés mécaniques (contraintes, dureté et module de Young) varient en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma en relation directe avec les phases en présence dans les couches déposées et leur morphologie.

Sur la figure (III. 6), nous avons présenté l'évolution des contraintes résiduelles compressives des couches déposées en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma. Nous remarquons, que les couches de Cr pur sont sous contraintes de tension (0.8GPa). Ces contraintes changent de signe pour devenir des contraintes compressives et ce avec l'addition d'azote à la composition des films de Cr. Ceci est essentiellement dû au changement de structure au sein des couches étudiées. En effet, l'ajout d'azote de 5 à 10 % à des couches très riches en Cr nous laisse remarquer une augmentation des contraintes résiduelles qui passent de - 0.5 à -1.5 GPa quand le pourcentage d'azote varie entre 5 et 10 %. Par contre, entre 10 et 15%N₂ où la phase hexagonale Cr₂N se stabilise, les contraintes résiduelles atteignent la valeur -2 GPa. A 25%N₂ où la phase CrN est présente, nous observons une légère augmentation de ces contraintes de l'ordre de -1.8 GPa. À 30 %N₂, où la phase cubique CrN est prédominante, nous observons encore un faible accroissement de contraintes de l'ordre de -1.7 GPa. Ce peut être expliqué par la faible densification des couches déposées et l'insertion des atomes d'un excès d'azote dans ces couches.

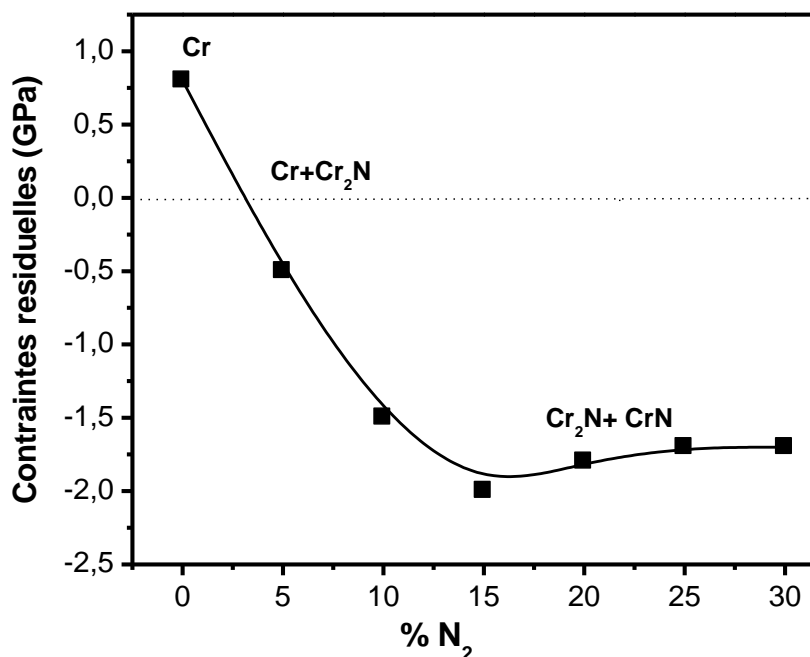


Figure III. 6: Contraintes résiduelles compressive de couches minces de Cr_xN_y en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.

III. 3. Dureté et module d'Young

Nous remarquons que ce module de Young prend une valeur proche de celle des nitrures de Cr formé après l'addition de 5 %N₂ d'azote ($E = 296\text{GPa}$). A 15 %N₂ où une solution solide de composition proche de la phase hexagonale Cr₂N (avec un rapport de N/Cr ≈ 0.5), la dureté atteint une valeur de l'ordre de 20GPa avec un module de Young de 297GPa. A 25 %, la dureté et le module de Young de la couche de Cr-N prend les valeurs (25 et 300GPa), suite à la formation de la phase cristalline cubique CrN. Et enfin à 30 %N₂, la dureté décroît à cause de la faible densification des couches et atteint la valeur de 18GPa avec un module de Young égal à 300GPa. Les résultats que nous avons obtenus sont proches de ceux des auteurs [43,44].

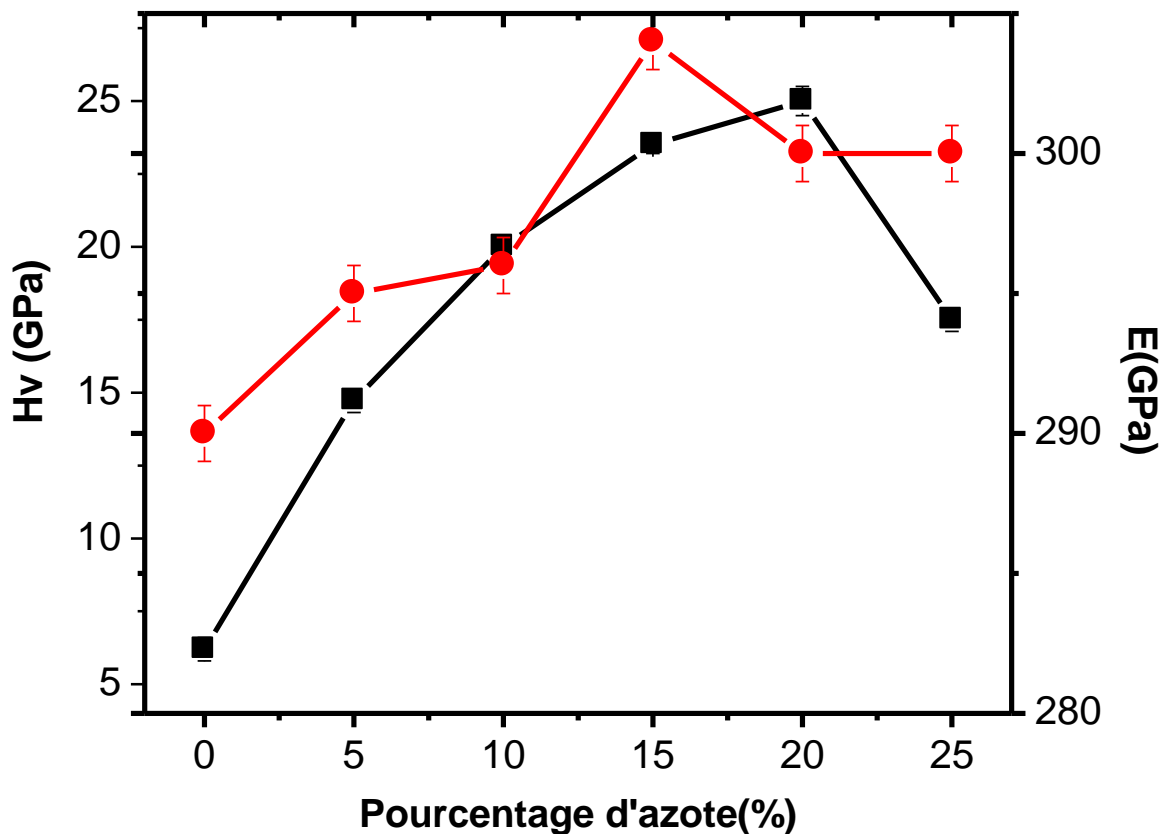


Figure III. 7: Dureté et module de Young des couches minces de Cr_xN_y en fonction du pourcentage d'Azote dans le plasma.

III. 4. Conclusion partielle

Une caractérisation fine du système Cr-N montre que le nitrure de chrome Cr_2N de la structure hexagonale est obtenu pour 15 % d'azote dans le plasma, il représente des contraintes de l'ordre de -2GPa et un rapport N/Cr proche de 0.5.

La morphologie des couches de Cr_2N de cette phase présente une surface dense contaminée par les oxydes.

Le nitrure de chrome CrN de la structure phase cubique est obtenu pour 25 % d'azote dans le plasma, il présente des contraintes de l'ordre de -1.8 GPa.

La morphologie des couches de cette phase présente une structure dense et homogène.

Les mesures des mécaniques et tribologiques montrent que les couches de Cr_2N sont plus dures que les couches de CrN,

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion générale

Dans cette étude, on s'est intéressés à l'élaboration et la caractérisation de couches minces à base de nitrures de chrome réalisé par la pulvérisation magnétron radio fréquence (RF). On a étudié l'influence du pourcentage d'azote dans le plasma sur le comportement du système Cr-N.

Dans ce travail nous avons polie la surface des substrats en acier, suivie par un nettoyage ionique juste avant la déposition. Pour caractériser les échantillons, plusieurs techniques sont utilisées tel que : la diffraction des rayons X, microanalyse X, spectroscopie des photons X, microscope électronique à balayage, les anneaux de Newton et la nano indentation.

Nous pouvons dégager et noter les conclusions suivantes :

L'épaisseur des couches de nitrures de chrome varie linéairement en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.

Les films déposés à 15 % d'azote dans le plasma contiennent la phase hexagonale du nitrure de chrome (Cr_2N) avec un rapport N/Cr proche de 0.5. Ces films présentent des contraintes résiduelles de l'ordre de -2 GPa.

La morphologie de la surface des couches issues des films déposés à 15 % N_2 présente une structure colonnaire très dense et contaminée.

Le nitrure de chrome (CrN) de la phase cubique est obtenu à 25 % d'azote dans le plasma avec un rapport N/Cr proche de 1, il présente des contraintes résiduelles de l'ordre de -1.8 GPa. La morphologie de cette phase présente une structure dense, homogène avec une croissance colonnaire.

On a en effet obtenu des valeurs de dureté de 25 GPa pour une teneur d'azote de l'ordre de 15 % alors que seulement 20 GPa obtenue pour la phase CrN.

LES REFERENCES

Références bibliographiques

- [1] D. el hadj, L. Meherchi «Système de double calcul dosimétrique», mémoire de master 2010-2011.
- [2] J-J.Rousseau, A. Gibaud «cristallographie géométrique et radiocristallographie», 3e édition dunod, Paris.2000, 2007.p107.
- [3] S. Khmissi «Interaction rayonnement matière», Cour de 1^{ère} année Master -Physique des matériaux, 2016.
- [4] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Rayonnement_corpusculaire].
- [5] N. Menguy «Interaction rayonnement - Matière», Polycopié A institut de minéralogie et physique des milieux condensés.
- [6] A. Tessier et A.Soucy-Gagnon «Les rayons x», Article de physique, Vulgarisation scientifique présenté à Geneviève Toupin.
- [7] K. Guermai «Interactions des rayonnements ionisants avec la matière », université Hassan II-Ain chok.
- [8] P. Gravereau «introduction à la pratique de la diffraction des rayons x par les poudres», ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1,2012.
- [9] B. Tlili «Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés», thèse de Doctorat Paris Tech, le 9 décembre 2010.
- [10] N. Bounar « Cours de Microanalyse», destiné au 1ère Année Master I (LMD) en Génie des Matériaux . Université de Jijel.
- [11] A. Belfar « Cours et exercices de cristallographie», Destiné aux étudiants de deuxième année LMD-SM .université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf - Année universitaire 2014/2015.
- [12] S. Benramache «Elaboration et caractérisation des couches minces deZnO dopées cobalt et indium», Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 13/12/2012.

- [13] A. Mourad «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel », Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, 08 / 03 /2010.
- [14] A. Zairi. « Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : Propriétés mécaniques et tribologiques ». Thèse de doctorat 2013-ENAM-0052.
- [15] A. Aubert, R.Gillet, A. Gaucher, J.P. Perrat. « Hard chrome coatings deposited by physical vapor deposition”. Thin Solid Films, 108.165-172, 1983.
- [16] J. S. Koehler, Physical Review B 2 -547-551, 1970.
- [17] D. Royer, E. Dieulesaint, « Ondes élastiques dans les solides ».Edition Masson, Tome I, 1999.
- [18] A. Mennad « Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications», Unité de Développement des Equipements Solaires, UDES Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER 42004, Tipaza, Algeria. Revue des Energies Renouvelables Vol 18 N°4 (2015) 713 – 719.
- [19] A. Mahdjoub, « Élaboration des couches minces et techniques expérimentales ». Adapté au cours de Master 1. Année universitaire 2010/2011.
- [20] S. Rahmane «Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron», Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider – Biskra, 18/12 / 2008.
- [21] C Mendibide «Caractérisation de revêtements PVD nano structurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique», Thèse, N° d'ordre : 03 ISAL 0039,10 octobre 2003.
- [22] M. .Yazdi «Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes conducteurs protoniques pour les piles à combustible de type PCFC», thèse, Université de Franche-Comté, N° D'ordre : 118,HAL Id: tel-00603631,12 Novembre 2009.

- [23] M.ourad «Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier», Mémoire de Magister, université mentouri-Constantine, 2008.
- [24] C. JIN «Dépôts de TaNx par pulvérisation cathodique magnétron à fort taux d'ionisation de la vapeur pulvérisée», thèse, Université Paris-Sud, 91405 ORSAY Cedex. 04 octobre 2011.
- [25] L. Pawlowski, « Dépôts physiques Techniques, Microstructures et Propriétés ». EPEL Presse Polytechniques et universitaires romandes, 153, 2003.
- [26] D. Horwat «Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de films minces dédiés au développement d'un dispositif électrochrome "tout céramique" à électrolyte NASICON»,thèse institut national polytechnique de lorraine , 16 juin 2006.
- [27] R. Snyders «La pulvérisation magnétron réactive: des plasmas conventionnels aux ionisés », Chimie des Interactions Plasma Surfaces (ChIPS) CIRMAP, Université de Mons, Belgique et Materia Nova Research Center, Journées Francophones – Toulouse, 24-27 mai 2011.
- [28] B. Mohamed «Propriétés structurale, élastiques et électronique d'alliages de nitrure des métaux de transitions», Thèse de doctorat, université de Setif 1-Setif. 21/06/2014.
- [29] Y. Benlatreche «Synthèse et caractérisation de couches minces dures de chrome et nitrures de chrome élaborées par PVD», mémoire de magister, université Mentouri Constantine,
- [30] T. Schmitt «Mécanismes de dégradation de revêtements base CrN élaborés par arc-PVD intérêt d'une nano-architecture», thèse, Ecole doctorale : Matériaux de Lyon, N° ordre : 2010-39, HAL Id: tel-00633784, 15 Feb 2012.
- [31] R. Brennan, D. Dickey, « Determination of diffusion characteristics using two- and Four-point probe mesurèrent ». Solid State Technologie, 27, 125, 1984.
- [32] G. Monier, « Analyse physico chimiques des surfaces, spectroscopie et microscopie» Équipe « Surfaces et Interfaces ». Institut Pascal UMR 6602 UBP-CNRS., 2102.

- [33] I. Rahil «Elaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome, carbonitride et carbure de titane élaborés par pulvérisation magnétron», thèse, Doctorat ParisTech, École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur, HAL Id: pastel-00967251. 28 Mar 2014.
- [34] P. Zinin, «Microanalysis in Electron Microscopy (EDS and WDS) ». GG 711: Advanced Techniques in Geophysics and Materials Science, HIGP, University of Hawaii, Honolulu, USA.
- [35] https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_électronique_en_transmission.
- [36] M. Sennour «Apport de la microscopie électronique en transmission et de la spectroscopie EELS à la caractérisation de nitrures (AlN, CrN) dans le fer et l'alliage Fe-Cr», thèse, L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON, N° d'ordre 2002 ISAL, 29 mars 2002.
- [37] « Initiation à la Microscopie Électronique à Balayage » cours ; sciences.univ-lemans.fr/IMG/pdf/coursMEB2_2009.pdf.
- [38] Y. Benlatreche, « Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium DensityFiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe », Thèse n°2011-ENSAM-0014.
- [39] Y. Bouissa, E. Benfredj, M. Zoghlami, « Techniques de mesures de contraintes résiduelles » école de technologie supérieure. SYS862b, 2014.
- [40] C. Nouveau « Etude de revêtements durs (Cr_xN_y) obtenus par méthodes P.V.D : réalisation et caractérisations. Applications à l'usinage de bois ». Thèse de doctorat n°21-2001, ENSAM de Cluny, pp. 6,40-42, 68-70, 87, 119-122.
- [41] A. Javier. «Élaboration du carbures, du nitrure de titane par procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation et microstructure.»Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux I N° 2582- 2002.
- [42] F. Maury, C. Vahlas, S. Abisset, and L. Gueroudji, « Low temperature MOCVD routes to chromium metal thin films using bis (benzene) chromium», Journal of the Electrochemical Society 146 (1999) 3716-3723.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [43] O. Knotek, F. Löffler, and G. Krämer, "Applications to cuttings tools: CVD-coated cutting tools", in "Handbook of Hard Coatings: Deposition technologies, properties and applications", ed. by R.F. Bunshah, G.E. McGuire and S.M. Rossnagel (2000) p.377-379.
- [44] A. Benseggane. Thèse de doctorat 3^{ème} cycle. Grenoble, France 1984.

Résumé

Les couches minces des nitrures de chrome sont utilisées largement en raison des propriétés thermiques et mécaniques exceptionnelles. Dans ce travail nous avons étudiés l'interaction entre des couches minces de chrome déposés sur des substrats en acier a base de carbone XC100 (contenant 1 % masse de C) par pulvérisation cathodique magnétron en faisant varié le pourcentage d'azote dans le plasma (N_2+Ar). Les échantillons sont étudiés par diffraction des rayons X, la microanalyse X (EDS, WDS) et la spectroscopie des photons X (XPS), nanoindentation.

Une caractérisation fine du système Cr-N montre que le nitrure de chrome Cr_2N de la structure hexagonale est obtenu pour 10% d'azote dans le plasma, il représente des contraintes de l'ordre de -2GPa et un rapport N/Cr proche de 0.5. La morphologie des couches de Cr_2N de cette phase présente une surface dense contaminer par les oxydes ce qui menée d'avoir avec une importante rugosité de l'ordre de 74.5 nm.

Le nitrure de chrome CrN de la structure phase cubique est obtenu pour 25 % d'azote dans le plasma, il présente des contraintes de l'ordre de -1.8 GPa. La morphologie des couches de cette phase présente une structure dense, homogène avec une faible rugosité de l'ordre de 8.5nm.

Les mesures des mécaniques montrent que les couches de CrN sont plus dures mais moins adhérent que les couches de CrN.

ملخص

الشرائح الرقيقة لتبريد الكروم تستخدم بشكل موسع لصالح الخصائص الحرارية و الميكانيكية بصفة خاصة. في عملنا هذا قمنا بدراسة التفاعل بين الشرائح الرقيقة للكروم الموضوعة فوق أساس فولاذي ذو قاعدة كربونية XC100 (يتكون من 1% من كتلة الكربون) عن طريق الرش الحراري بالقيام بتغييرات في نسبة الازوت داخل البلازما (N_2+Ar) العينات درست عن طريق كل من انعكاس الأشعة السينية (DRX), التحليل البعدي للأشعة السينية (EDS, WDS) و منظار التحليل الطيفي لفوتونات الأشعة السينية, Nano indentation (XPS).

تميز دقيق لمجموعة نيتريد الكروم اثبت أننيتريد ثنائي الكروم ذو بنية سداسية متحصل عليه عند القيمة 10% من الازوت في البلازما و الذي يعطي إجهاد ذو القيمة 2Gpa و نسبة N/Cr قريبة من 0,5.

مورفلوجيا (علم التشكل) لشرائح نيتريد ثنائي الكروم في هذه الحالة توضح سطح كثيف ملوث بالاكسيدات و التي تعطي خشونة معتبرة و مهمة بقيمة 74,5nm.

إننيتريد الكروم ذو البنية التكعيبية متحصل عليها عند القيمة 25% من الازوت في البلازما, و الذي يعطي إجهاد ذو القيمة 1,8 Gpa.

مورفلوجيا شرائح هذه الحالة (البنية) تظهر بنية كثيفة, متجانسة مع خشونة ضعيفة بقيمة 8,5nm.

إن القياسات الميكانيكية تثبت أن شرائح نيتريد ثنائي الكروم تعتبر أكثر صلابة لكن اقل التصاق بالنسبة لشرائح نيتريد الكروم.

Summary

Thin chromium nitrides films are widely used because of their exceptional thermal and mechanical properties. In this work we have studied the interaction between thin chromium films deposited on XC100 steel substrates (containing 1% wt of Carbon) by magnetron sputtering process by varying the percentage of nitrogen in the plasma ($N_2 + Ar$). The samples are characterized by X-ray diffraction, microanalysis X(EDS, WDS)

and X-ray photon spectroscopy (XPS) and nanoindentation.

A characterization of the Cr-N system shows that the Cr_2N chromium with the hexagonal structure, is obtained at 10% of nitrogen in the plasma and presents residual stress of -2 GPa and a ratio N / Cr close to 0.5. The morphology of the Cr_2N films is dense contaminated with oxides which led to having a high roughness of 74.5 nm.

The CrN phase, with a cubic structure is obtained at 25% of nitrogen in the plasma, has residual stress of -1.8 GPa. The film morphology is dense, homogeneous structure with a low roughness of the order of 8.5 nm.

The mechanical measurements of the Cr_2N film show that the films are harder but less adherent than the CrN film.